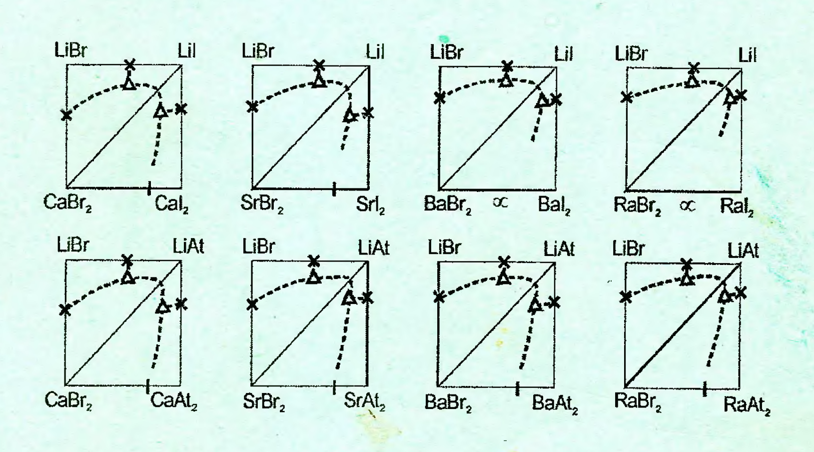
И.К. ГАРКУШИН, И.М. КОНДРАТЮК,
Е.М. ДВОРЯНОВА, Е.Г. ДАНИЛУШКИНА

АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Екатеринбург 2006

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ГОУВПО «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.К. ГАРКУШИН, И.М. КОНДРАТЮК,
Е.М. ДВОРЯНОВА, Е.Г. ДАНИЛУШКИНА

АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Екатеринбург 2006

УДК 541.123.6: 543.226

И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, Е.Г. Данилушкина. **Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов.** Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов широко применяются в различных отраслях промышленности. Разработка новых технологий на их основе невозможна без представления о характере фазовых диаграмм. Однако значительная часть диаграмм состояния систем галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов не изучена, поэтому прогнозирование и расчет диаграмм состояния является важным этапом их априорного анализа. В работе использован метод сравнительного анализа массива данных по диаграммам состояния систем из галогенидов щелочных металлов, позволяющий прогнозировать характер ликвидусов неизученных систем.

Рекомендуется для студентов, аспирантов, научных работников, изучающих фазовые равновесия в системах из неорганических веществ.

ISBN 5-7691-1775-3.

Ил. 186. Табл. 9. Библиогр. 85 назв.

Ответственный редактор чл.-корр. РАН *В.Г. Бамбуров*

Рецензент д-р. хим. наук *Л.М. Васильченко*

Рекомендовано к изданию Ученым советом Самарского государственного технического университета, Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН

ISBN 5-7691-1775-3
86(06)

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных объектов физико-химического анализа системы из галогенидов щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов отличаются широким спектром применения. Большое количество технологических процессов и изделий связано с использованием систем на основе галогенидов ЩМ и ЩЗМ: оптимизация процессов аккумулирования тепловой энергии [1]; создание перспективных флюсов для сварки и пайки металлов [2–4]; разработка сред для электролитического выделения металлов и расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ) [5–8]; получение расплавов, растворителей для ядерной энергетики [9, 10]. Совершенствование технологий переработки и получения веществ невозможно без изучения диаграмм состояния МКС из галогенидов ЩМ и ЩЗМ, где солевые составы могут использоваться самостоятельно или в качестве растворителей технологически необходимых неорганических соединений. Отсюда вытекает необходимость проведения систематических исследовательских работ, как в фундаментальном направлении, так и в целях создания новых технологических процессов, основанных на применении ионных расплавов.

Диаграммы состояния многокомпонентных систем являются необходимым атрибутом современного материаловедения. Экспериментальное исследование диаграмм представляет весьма сложную задачу. В настоящее время значительные успехи достигнуты при использовании термодинамических расчетов диаграмм состояния, в том числе и поверхностей ликвидуса. Информация о поверхности ликвидуса важна для характеристики диаграмм конденсированных многокомпонентных систем.

Одним из перспективных направлений анализа сложного объекта, такого как системы, из галогенидов ЩМ и ЩЗМ, является применение различных методов прогнозирования. Сочетание мето-

дов статистического анализа диаграмм плавкости, т.е. рассмотрение изменения морфологии ликвидуса в зависимости от величины ионных радиусов, являющихся фундаментальной характеристикой вещества, и анализ ликвидусов рядов систем, построенных в связи с Периодическим законом, позволяет получить общую картину поведения систем из галогенидов ЩМ и ЩЗМ. Этому и посвящена настоящая работа.

Глава 1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

1.1. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Многие исследователи уделяют в строении диаграмм состояния большое внимание поиску и разработке качественных и количественных закономерностей. Критериями, позволяющими предугадать характер диаграмм плавкости двух– и многокомпонентных систем, выступают различия ионных радиусов [12, 13], величин межатомных расстояний [14, 15], относительного отклонения постоянной кристаллической решетки [16], а также относительного отклонения энергии кристаллической решетки [13–16].

Основной метод таких работ – анализ известных диаграмм состояния, так как в них заложены и отображены многие закономерности и взаимосвязи. Мысль о внимательном отношении к обобщению экспериментально построенных диаграмм состояния, к установлению между ними внутренних взаимосвязей содержится в высказываниях многих исследователей [17–21]. Но, пожалуй, наиболее четко это положение сформулировал В. Юм–Розери [22]: «На основании общих принципов оказывается невозможным рассчитать диаграмму равновесия бинарной системы. В то же время систематическое изучение бинарных диаграмм равновесия приводит к от-

крытию определенных закономерностей,... и можно надеяться, что на этом пути лежит ключ к созданию настоящей теории».

Для получения новых данных о свойствах веществ и закономерностях физико–химических процессов можно воспользоваться различными путями [11]: постановкой опыта, теоретическим расчетом, разработкой и применением приближенных эмпирических соотношений. Как отмечает М. Х. Карапетьянц [11], приближенные соотношения имеют не только практическое значение. Их применение дает возможность выявить новые теоретические закономерности. Анализ последних и их обобщение способствуют развитию теории, позволяют глубже понять строение веществ и сущность химических превращений.

Приближенные методы расчета и эмпирические формулы особенно плодотворны, когда они обладают следующими качествами:

1. Общностью – формулы или критерии относятся к достаточно широкому классу явлений или веществ.

2. Надежностью – критерии дают хорошо воспроизводимые результаты достаточно высокой точности.

3. Простотой – критерии, при сохранении достаточно высокой точности результатов расчетов, имеют сравнительно простую форму и не требуют затраты большого времени для расчетов или специальных навыков для вычисления. Как отмечает Воздвиженский В.М. [30]: «Последнее обстоятельство имеет важное значение для практики, так как известно немало случаев, когда чрезвычайно сложная, громоздкая форма уравнений фактически сводила к нулю их ценность и применимость».

Среди методов прогноза, использующихся для определения типа диаграмм состояния, можно выделить два направления [23]. Первое направление – расчетно-теоретическое. Для практических расчетов используются почти исключительно термодинамические модели межатомного взаимодействия, поэтому расчетно-теоретическое направление иногда отождествляется с термодинамическим методом расчета диаграмм состояния. Прогресс в этой

области может быть осуществим, например, путем разработки метода прямого расчета термодинамических потенциалов различных фаз и соединений исходя из электронной структуры компонентов. Второе направление – аналитическое решение задачи прогноза, основанное на анализе закономерностей строения известных диаграмм состояния и вообще закономерностей взаимодействия компонентов. Особенность термодинамического метода в том, что он использовался на практике не для «массового» прогноза типа взаимодействия компонентов в неизученных системах, а для получения из диаграммы состояния сведений о физико-химических свойствах системы, о параметрах энергии межатомной связи, о физической сущности и энергетических стимулах фазовых превращений.

Приближенную оценку характера взаимодействия компонентов можно производить методом последовательного сравнения (или аналогии) [23]. Такое название метода уместно потому, что при его использовании исходят из двух основных предпосылок: а) элементы, близко расположенные в периодической системе и имеющие аналогичное строение и свойства, образуют системы с аналогичными диаграммами состояния; б) при рассмотрении последовательного ряда элементов в Периодической системе (по вертикали или горизонтали) наблюдается постепенное закономерное изменение вида диаграмм состояния систем, образуемых этими элементами с каким-либо другим. Опираясь на найденные закономерности, возможно установить общий вид «пропущенных» членов ряда и указать тип диаграммы или вид отдельных фрагментов неизученных диаграмм состояния. Количественные расчеты при использовании этого метода не производятся, а оценки, как правило, носят чисто качественный характер.

Примеры построения систематизированных рядов конкретных диаграмм состояния в целях их прогноза можно найти в работах С. Д. Громакова [13]. Ряды диаграмм состояния строятся С. Д. Громаковым в зависимости от какого-либо конкретного параметра: ионного радиуса, температуры плавления компонентов и т. п. При

этом выявляются определенные закономерности. Например, чем выше температура плавления одного из компонентов, тем более круто спадают кривые ликвидуса и достигается относительно большее понижение температуры эвтектики [13].

Ряд общих закономерностей в строении диаграмм состояния был установлен В. Юм-Розери [24, 25]. Например, в серии сплавов меди с цинком, галлием, германием и мышьяком закономерно изменяется растворимость в твердом состоянии: растворение металлов с высокой валентностью в металлах с низкой валентностью происходит в больших пределах, чем при обратном сочетании валентностей.

Дальнейшее развитие рассматриваемого метода привело к использованию матрицы Периодической системы Д. И. Менделеева для вписывания диаграмм состояния с каким-либо интересующим нас базовым компонентом. Анализируя изменение вида диаграмм состояния или отдельных ее фрагментов в зависимости от положения в Периодической системе и металлохимических характеристик компонентов, И. И. Корнилов [26, 27] установил ряд закономерностей образования твердых растворов и соединений, а также высказал предположение о виде некоторых неизученных систем.

Статистический метод прогноза основан на анализе известного фактического материала (диаграмм состояния) и выявлении взаимосвязи между физико-химическими и структурными параметрами компонентов и характером их взаимодействия [23]. При этом используются либо статистические графики, на которых выявляются области существования систем определенного типа, либо комбинации физико-химических характеристик компонентов и их пороговые значения, т. е. статистические критерии. Прогноз по критериям получил большое распространение благодаря ряду несомненных достоинств: наглядности; исключительной простоте и доступности вычислений, ясности физического смысла характеристик и операций над ними. При решении металловедческих задач одним из первых применялся критерий В. Юм–Розери [12] для оценки взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Позднее для этих целей стали использовать статистические графики (графики

или эллипсы растворимости) Даркена–Гурри [28]. Оценку возможности образования расслоения компонентов в жидком состоянии обычно производят по критериям Гильдебранда и Мота [29].

Цикл работ, выполненных В.М. Воздвиженским, позволил сформулировать основные принципы статистического метода прогноза и на их основе разработать систему статистических графиков и критериев для прогноза типа взаимодействия компонентов в жидком и твердо–жидком состояниях [30].

Статистический метод прогноза состоит из нескольких последовательных этапов, включающих классификацию объектов – диаграмм состояния, отбор существенных признаков, построение функциональных зависимостей, статистических графиков, координатами которых служат определяющие факторы и нахождение уравнений границ областей существования систем различного типа [30].

Полученные критерии применяются для прогноза неизученных диаграмм состояния, корректировки экспериментальных результатов или нахождения определенных закономерностей строения диаграмм состояния (положения характерных точек, линий, областей существования фаз и др.) Статистический метод позволяет осуществить прогноз с достаточно высокой достоверностью с использованием лишь небольшого числа определяющих факторов.

1.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТИПА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ, ОСНОВАННОЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИОННЫХ РАДИУСОВ КАТИОНОВ (АНИОНОВ)

1.2.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ДВУХ– И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ АНИОНОМ

В рамках классификации методов прогноза, предложенных В.М. Воздвиженским [23], проведен полный статистический анализ систем из галогенидов щелочных металлов и найдено, что для систем $M_1, M_2 \| Г$ и $M \| Г_1, Г_2$ переход от систем с непрерывными ря-

дами твердых растворов (НРТР) к системам эвтектического типа зависит не только от разницы радиусов анионов (катионов), но и от абсолютной величины иона с противоположным знаком. В результате рассмотрения морфологии систем из галогенидов щелочных металлов в зависимости от относительного ионного радиуса и ионных радиусов элементов получен ряд зависимостей для двухкомпонентных, трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем, рассмотренных ниже.

Морфологию ликвидусов в двухкомпонентных системах из галогенидов ЩМ с общим анионом типа $M_1, M_2 \| Г$ (M_1, M_2 – катионы, Г – анионы) можно оценить относительным ионным радиусом λ элементов, образующих двухкомпонентную систему [31]:

$$\lambda = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%, \ R_1 > R_2, \qquad (1.1)$$

где R_1 и R_2 – ионные радиусы щелочных металлов (по Полингу).

Известно, что образование непрерывных рядов твердых растворов между компонентами в двухкомпонентных системах галогенидов щелочных металлов наблюдается при $\lambda < 15$. В табл. 1.1 приведены значения параметра λ для двухкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим анионом, рассчитанные по формуле (1.1). Для расчетов взяты значения радиусов ионов по Полингу [32].

Аналогичные таблицы для двухкомпонентных систем использовались и ранее, т.к. они являются общей основой для статистического анализа типа диаграмм плавкости (диаграмм конденсированного состояния). Дальнейшие исследования по анализу диаграмм плавкости были направлены на нахождение более точных параметров для пар сравниваемых атомов или ионов. Такие параметры были найдены В.Е. Плющевым, Р.Г. Самусевой [16], В.С. Урусовым и др. [17]. Весьма подробно закономерности в образовании типа диаграмм состояния бинарных систем описаны С.Д. Громаковым [18]. Однако, количественный анализ зависимости типа диаграмм плавкости от величины ионного радиуса галогена для систем $M_1, M_2 \| Г$ не проводился.

Как видно из формулы (1.1), значение ионного радиуса аниона, образующего галогенид, при вычислении параметра не учитывается, однако его величина имеет существенное значение при определении типа диаграммы плавкости системы.

Таблица 1.1

Значения параметра λ и тип двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ с общим катионом

Катионы (щелочные металлы)	Параметр λ, %	Характер взаимодействия			
		Анион (галоген)			
		F	Cl	Br	I
Li – Na	29,9	e	m	m	m
Li – K	48,8	e	e	e	e
Li – Rb	53,7	e	e,p	e,p	e,p
Li – Cs	59,3	e,e	e,e	e,e	e,e
Na – K	27,0	e	m	m	m
Na – Rb	34,0	e	e	e	e/m
Na – Cs	41,9	e	e	e	e
K – Rb	9,5	m	m	m	m
K – Cs	20,4	e	m	m	m
Rb – Cs	12,0	m	m	m	m

Анализ данных табл. 1.1 показывает, что значения параметра λ при образовании НРТР для галогенидов щелочных металлов достаточно сильно зависят от вида галогена и увеличиваются от фтора к йоду. Переход от систем эвтектического типа к системам с образованием химических соединений наблюдается при значениях параметра λ >50 (системы Li, Rb || Г, Li, Cs || Г), причем граница перехода в меньшей степени зависит от вида галогенида, в первом приближении ее можно считать постоянной при λ ≈ 50. При больших значениях параметра λ тенденция к образованию соединения усиливается, т.е. наблюдается переход от образования инконгруэнтно плавящихся соединений к соединениям с конгруэнтным плавлением. При дальнейшем увеличении параметра λ возможно предположить образование не одного, а двух или более соединений.

Статистическая зависимость типа систем M_1, M_2 || Г из галогенидов ЩМ (характеризующегося параметром λ) от величины ионного радиуса галогена представлена на рис. 1.1. Здесь можно выделить три области – образование НРТР, образование эвтектик и образование соединений. Значение параметра λ, характеризующего переход от систем с образованием НРТР к эвтектическим системам, возрастает с увеличением ионного радиуса аниона и для фторидов составляет λ ≅ 20,4, для хлоридов λ ≅ 27,0, для бромидов λ ≅ 29,9, для иодидов λ ≅ 34,0. Выше отмечено, что значение параметра λ, характеризующее переход от систем эвтектического типа к системам с образованием соединений, в меньшей степени зависит от радиуса аниона. Используя полученный график, можно предсказать тип фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, образованных галогенидами щелочных металлов, включая франций.

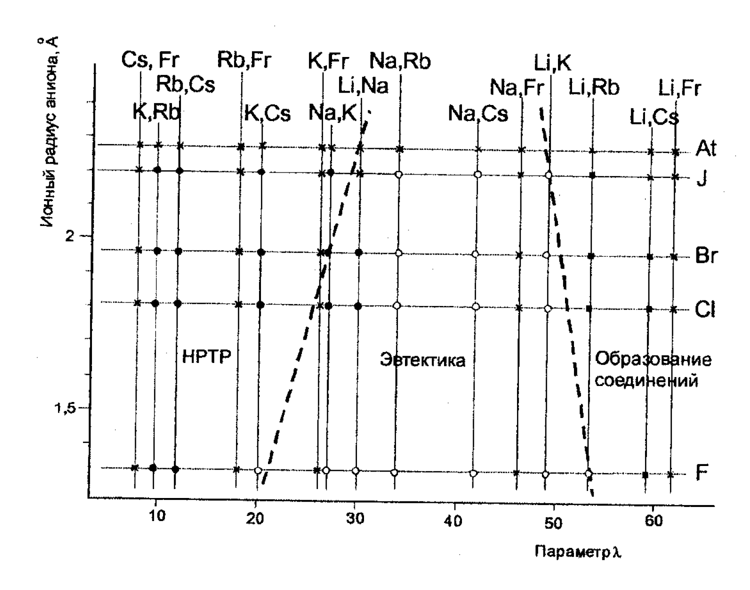


Рис. 1.1. Зависимость типа диаграмм плавкости бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена:
• – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
■ – системы с образованием соединений; × – неисследованные системы

Примером использования статистического графика для определения достоверности приводимых в справочной литературе исследований может служить система LiBr – NaBr, по которой имеются противоречивые данные. В одних исследованиях указывают на образование твердых растворов, в других – на образование соединений (е, p_1, p_2). Параметр λ системы LiBr – NaBr равен 29,9, что позволяет предположить образование твердых растворов. Проверочный эксперимент подтвердил, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Параметр λ системы NaBr – RbBr равен 34,0 и лежит в пограничной области между эвтектикой и твердыми растворами, поэтому трудно судить о типе диаграммы плавкости без эксперимента, который показал, что в системе образуется эвтектика [33–35]. В используемой авторами справочной литературе отсутствуют данные о системах LiI – NaI, LiI – CsI, однако по величине параметра λ систему LiI – NaI можно отнести к системам с образованием твердых растворов, а в системе LiI – CsI ожидается образование хотя бы одного соединения (λ ≅ 59,3). Таким образом, системы, лежащие рядом с границей раздела типов диаграмм плавкости, могут иметь значительные области ограниченных твердых растворов. Именно по таким системам в литературе часто встречаются противоречивые экспериментальные данные.

Полученный параметр λ может быть применен для прогноза типа трехкомпонентных галогенидных систем из щелочных металлов с общим анионом или катионом. Предложено рассчитывать λ для трехкомпонентных систем по формуле, учитывающей мольный вклад каждого из компонентов в образовании нонвариантных точек двойных систем (эвтектических и минимумов НРТР) [31]. Формула (1.1) принимает следующий вид:

$$\lambda = \frac{1}{3}\left[(a_{ab} + c_{bc})\cdot\lambda_{ac} + (b_{ba} + c_{ac})\cdot\lambda_{bc} + (a_{ac} + b_{bc})\cdot\lambda_{ab}\right] \qquad (1.2)$$

где a_1, a_2, $в_1$, $в_2$, c_1, c_2 – мольные вклады компонентов *a*, *b*, *c* соответственно в двухкомпонентных ограняющих системах; λ_{ab}, λ_{bc}, λ_{ac} – параметры двухкомпонентных систем.

Из выражения (1.2) видно, что λ – численное значение, отвечающее средневзвешенному составу треугольника, полученного соединением двойных эвтектик прямыми линиями. Значение полученного параметра λ и тип фазовых диаграмм по данным литературы соответствующих систем приведены в табл. 1.2.

При нанесении параметра λ для тройных систем на диаграмму зависимости λ от радиуса аниона (для двойных систем) можно выделить тройные системы, в которых происходит образование значительных концентрационных областей существования полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Значение параметра λ для таких систем лежит в области 1 (рис. 1.2). Из фторидных систем к таким системам относяться KF – RbF – CsF. Из хлоридных – KCl – RbCl – CsCl, из бромидных – KBr – RbBr – CsBr, NaBr – KBr – RbBr, NaBr – RbBr – CsBr, NaBr – KBr – CsBr, из иодидных – KI – RbI – CsI, NaI – KI – RbI, NaI – RbI – CsI, NaI – KI – CsI.

Во второй области (см. рис. 1.2) расположены системы, в которых моновариантные равновесия существуют во всей концентрационной области, т.е. возможно образование НРТР «поясного» типа или эвтектики. Из фторидных систем к таким системам относяться LiF – NaF – KF, LiF – NaF – RbF, LiF – NaF – CsF, LiF – KF – CsF, LiF – KF –RbF, LiF – RbF – CsF, NaF – KF – RbF, NaF – KF – CsF, NaF – RbF – CsF. Из хлоридных – LiCl – NaCl – KCl, LiCl – NaCl – RbCl, LiCl – NaCl – CsCl, LiCl – KCl – CsCl, LiCl – KCl –RbCl, LiCl – RbCl – CsCl, NaCl – KCl – RbCl, NaCl – KCl – CsCl, NaCl – RbCl – CsCl, из бромидных – LiBr – NaBr – KBr, LiBr – NaBr – RbBr, LiBr – NaBr – CsBr, LiBr – KBr – CsBr, LiBr – KBr –RbBr, LiBr – RbBr – CsBr, из иодидных – LiI – NaI – KI, LiI – NaI – RbI, LiI – NaI – CsI, LiI – KI – CsI, LiI – KI –RbI, LiI – RbI – CsI.

Таблица 1.2

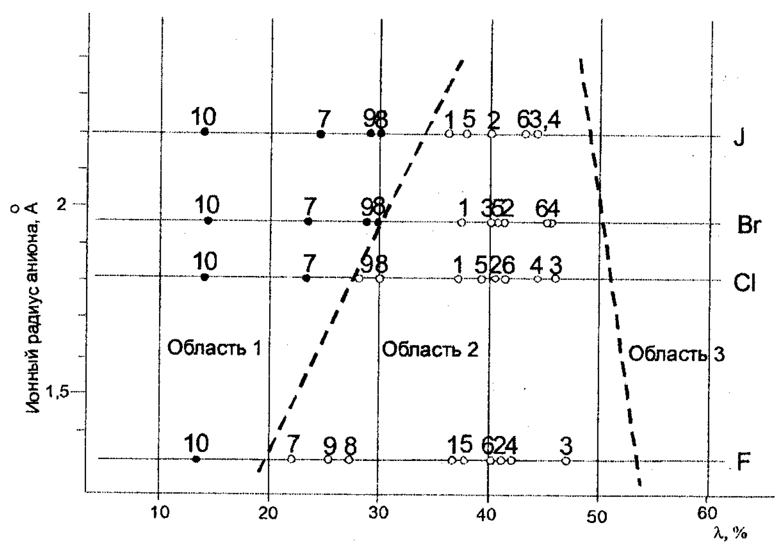
Значения параметра λ и тип трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим анионом

№ п/п	Система	Галоген							
		F		Cl		Br		I	
		λ	Тип взаимо-действия	λ	Тип взаимо-действия	λ	Тип взаимо-действия	λ	Тип взаимо-действия
1	Li – Na – K	37,0	E	36,2	E, P_1, P_2	36,4	НРТР	36,3	–
2	Li – Na – Rb	40,2	E	40,0	–	39,3	E, НРТР	40,1	–
3	Li – Na – Cs	45,7	E, D	44,9	E,P_1,P_2, P_3,P_4	44,9	НРТР	44,4	–
4	Li – K – Cs	42,3	E, D, E	42,3	E,P_1, P_2, P_3	44,3	E,e	44,4	–
5	Li – K – Rb	37,6	E, P	38,5	–	39,1	E	37,8	–
6	Li – Rb – Cs	43,2	НРТР, D, НРТР	43,0	E	43,6	E,P_1,P_2,P_3	43,4	–
7	Na – K – Rb	22,9	НРТР	43,9	E	23,7	НРТР	24,1	т.р.
8	Na – K – Cs	29,3	E	30,0	E	29,9	НРТР	30,1	E
9	Na – Rb – Cs	27,4	НРТР	28,8	M	29,1	НРТР	29,4	M
10	K – Rb – Cs	14,2	НРТР	14,0	–	14,3	НРТР	14,0	–

Из систем, расположенных в области 1, все системы кроме NaBr – KBr – CsBr, по данным литературы относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Систему NaBr – KBr – CsBr авторы [36] относят к эвтектическому типу. Эта система была исследована визуально-политермическим методом анализа, который не может дать информации о превращениях в твердой фазе. Параметр λ данной системы лежит вблизи проведенной границы, что затрудняет сделать предположение о типе диаграммы плавкости. Нами проведено повторное исследование системы NaBr – KBr – CsBr методом ДТА [37]. В системе три моновариантных кривых: первая e 460 – E 452 – D [30% KBr, 42% NaBr, 38% CsBr], вторая и третья выходят из E 452 и затем исчезают, в

системе образуется значительная область с твердыми растворами. В солидусе фиксируются термоэффекты при постоянной температуре, характерные для эвтектической кристаллизации. В системе наиболее выражены тенденции перехода от систем с образованием твердых растворов к системам эвтектического типа.

Из указанных выше систем, относящихся к области 1, все исследованы ранее кроме KI – RbI – CsI. Параметр λ этой системы равен 14,0, поэтому, в системе следует ожидать образование непрерывного ряда твердых растворов.



Р и с. 1.2. Зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена:
• – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики
(порядковые номера систем см. в таблице 1.2.)

Предложенный метод прогнозирования типа морфологии ликвидуса в двух– и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов может быть рекомендован к использованию для прогноза типа диаграмм плавкости в системах солей щелочных металлов, образованных другими однозарядными анионами.

1.2.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ КАТИОНОМ

Морфологию ликвидусов в двухкомпонентных системах из галогенидов ЩМ с общим катионом типа М || $Г_1$, $Г_2$ (М – катион, $Г_1$, $Г_2$ – анионы) по аналогии можно описать разностью ионных радиусов галогенов, образующих двухкомпонентную систему [38]:

$$\lambda = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%, \; R_1 > R_2, \qquad (1.3)$$

где R_1 и R_2 – ионные радиусы галогенов (по Полингу).

В табл. 1.3 приведены параметры двухкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом, рассчитанные по формуле (1.3). Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, что, как и у систем с общим анионом, при увеличении параметра λ у систем с общим катионом наблюдается переход от систем с НРТР к эвтектическим системам. Однако, тенденция изменения диаграмм плавкости от величины ионного радиуса щелочного металла (т.е. от Li к Cs) не выражена. Отмечено, что с увеличением ионного радиуса ЩМ растет область систем с твердыми растворами.

Статистическая зависимость типа систем М || $Г_1$, $Г_2$ из галогенидов ЩМ (характеризующегося параметром λ) от величины ионного радиуса галогена представлена на рис. 1.3. Здесь можно выделить две области – область образования НРТР и область образования эвтектики.

При наложении двух графиков (двухкомпонентные системы с общим катионом – рис. 1.3 и с общим анионом – рис. 1.1) друг на друга (рис. 1.4) можно сделать вывод о наличии общих закономерностей для этих систем. Области образования НРТР и эвтектические области практически совпадают, однако большее влияние на тип взаимодействия оказывает радиус аниона (рис. 1.4).

Используя полученную на основе статистических данных зависимость, можно предсказывать тип диаграмм плавкости двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ. По некоторым системам в

используемой литературе [36, 39] имеются противоречивые данные. Например, системы Li||Cl, Br, Na||Br, I, K||Cl, I, Rb||Cl, I одни исследователи относят к системам с образованием твердых растворов, другие – к системам эвтектического типа. Статистический график позволяет отнести системы Li||Cl, Br, Na||Br, I к системам с твердыми растворами, а системы K||Cl, I, Rb||Cl, I – к эвтектическим системам. По системам Li||Br, I и Rb||F, I экспериментальные данные отсутствуют. По данным графика (рис. 1.3), первая из них находится вблизи границы областей систем с твердыми растворами и эвтектики, во второй ожидается эвтектический тип взаимодействия.

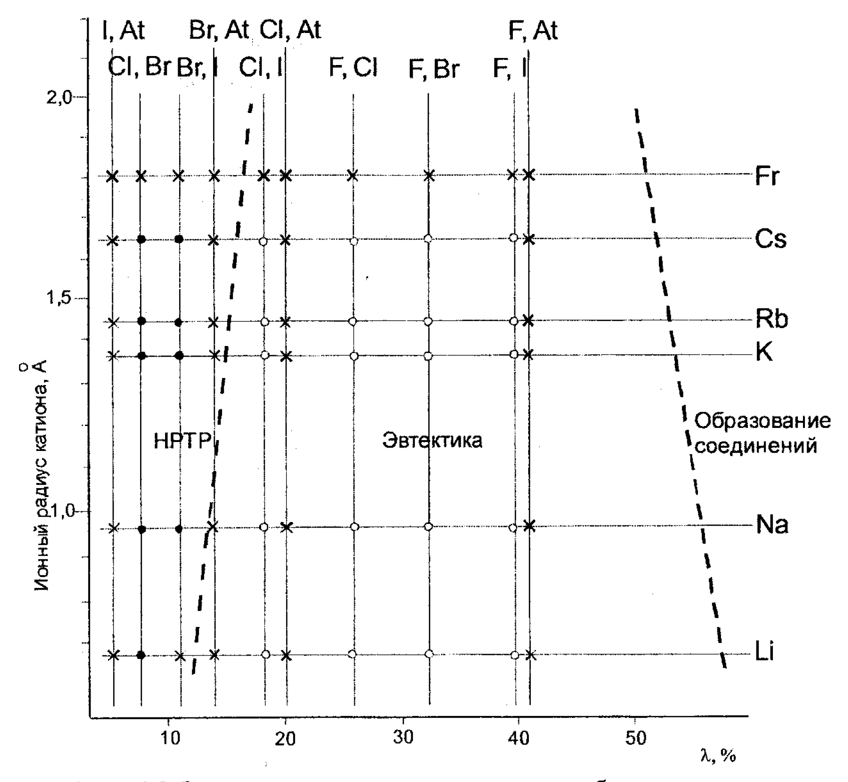
Таблица 1.3

Значения параметра λ и тип двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ с общим катионом

Анионы	Параметр λ, %	Характер взаимодействия					
		Катионы					
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Fr^+
F^--At^-	41.41	e*	e*	e*	e*	e*	e*
F^--I^-	39.55	e	e	e	e*	e	e*
F^--Br^-	32.1	e	e	e	e	e	e*
F^--Cl^-	26.5	e	e	e	e	e	m*
Cl^--At^-	20.26	e*	e*	e, m*	m*	m*	m*
Cl^--J^-	17.73	e	e	e, m**	e, m**	e	m*
Br^--At^-	13.66	e*	e, m*	m*	m*	m*	m*
Br^--J^-	10.91	m*	e, m**	m	m	m	m*
Cl^--Br^-	7.65	m	m	m	m	m	m*
I^--At^-	3.08	m*	m*	m*	m*	m*	m*

* – тип системы определен методом прогнозирования;
** – системы, по которым имеются противоречивые данные.

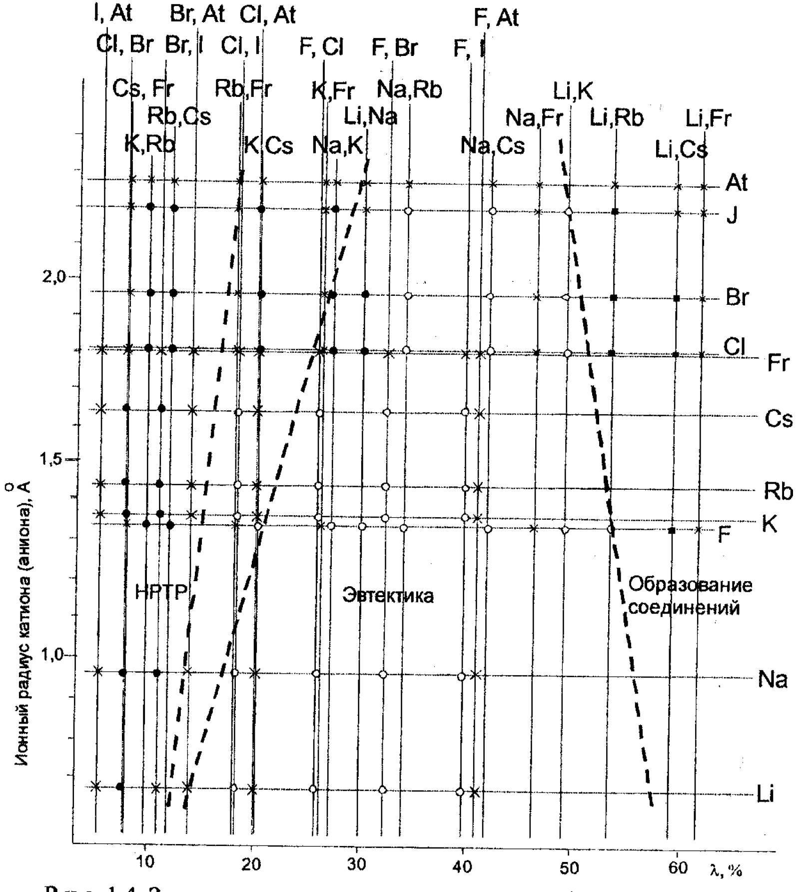
Изучением системы Rb||F, I подтверждены предположения о том, что эта система относится к эвтектическим [38, 40, 41]. Характеристики эвтектики: температура плавления 493°С; состав 35 % мол. RbF + 65 % мол. RbI.



Р и с. 1.3. Зависимость типа диаграмм плавкости бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса щелочного металла:
• – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
× – неисследованные системы

В литературе отсутствует информация по системе Li||Br, I. Рассматривая ближайшие к ней системы Li||Cl,Br, Na||Br,I, можно предположить, к какому типу физико-химического взаимодействия она относится. В системе из хлорида и бромида лития образуются твердые растворы с минимумом при температуре 526 °С состава 35 % LiCl; в системе из бромида и йодида натрия также образуются твердые растворы с минимумом при температуре 645°С состава 26-29 % NaBr. Поэтому в системе Li||Br, I будут образовываться НРТР.

С использованием методики определения типа диаграмм плавкости двухкомпонентных систем с общими катионом и анионом проведено прогнозирование для всех двухкомпонентных систем с общим анионом (галогеном, в том числе астатом) и с общим катионом (ЩМ, в том числе францием) [42].



Р и с. 1.4. Зависимость типа диаграмм плавкости бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена и щелочного металла:
• – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
■ – системы с образованием соединений; × – неисследованные системы

Из рис. 1.4 видно, что прогнозируемый тип диаграмм плавкости в системах из фторидов и астатидов щелочных металлов эвтектический, а в системах из хлоридов и астатидов щелочных металлов – от возможного для цезия и рубидия образования НРТР до эвтектического типа для лития, натрия и калия. Для определения характера фазовой диаграммы заданной системы, например Cs||Cl,Br, находят пересечение линии катиона с линией, соответствующей анионам системы. Положение найденной точки определяет тип диаграммы плавкости двухкомпонентной системы, в данном случае система с образованием НРТР. Из рис. 1.4 можно сделать вывод, что системы Li||Cl, At, Na||Cl, At, K||Cl, At, Rb||Cl, At и Cs||Cl, At эвтектические.

Таблица 1.4

Значения параметра λ и тип трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом

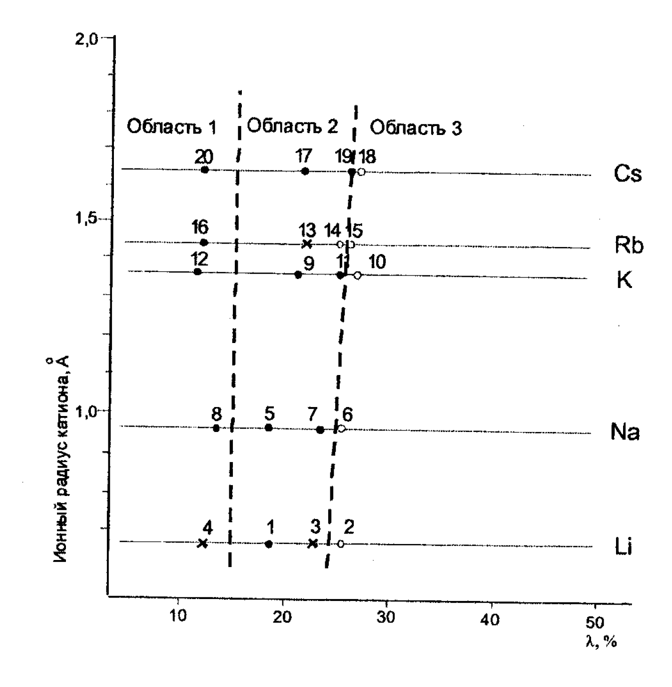
Катионы		Анионы			
		F^-–Cl^-–Br	F^-–Cl^-–J^-	F^-–Br^-–J^-	Cl^-–Br^-–J^-
Li+	№	1	2	3	4
	λ	19	26	23	12
	Тип взаимодействия	НРТР	Е		
Na+	№	5	6	7	8
	λ	19	26	23	13
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР
K+	№	9	10	11	12
	λ	21	27	25	11
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР
Rb+	№	13	14	15	16
	λ	22	25	26	12
	Тип взаимодействия		Е	Е	НРТР
Cs+	№	17	18	19	20
	λ	22	27	27	12
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР

Параметр λ, характеризующий тип фазовых диаграмм трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом, рассчитывается по следующей формуле [38]:

$$\lambda = \frac{1}{3}\left[(a_{ab} + c_{bc})\cdot\lambda_{ac} + (b_{ba} + c_{ac})\cdot\lambda_{bc} + (a_{ac} + b_{bc})\cdot\lambda_{ab}\right], \qquad (1.4)$$

где *а, в, с* – мольные вклады компонентов А,В,С в двухкомпонентных ограняющих системах соответственно; λ_{ab}, λ_{bc}, λ_{ac} – параметры двухкомпонентных систем.

В ряде случаев для определения соотношения компонентов в неисследованных системах, например в двухкомпонентной системе Li||Br, I использовано изменение температуры и состава точки минимума в рядах систем, который по прогнозу составляет 25–35 %, мол. LiBr. Таким образом, взяв среднее значение процентного содержания (например, 30 % мол. LiBr), можно рассчитать значение параметра λ для трехкомпонентной системы Li||F, Br, I.



Р и с. 1.5. Зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса катиона:
• – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
x – неисследованные системы (порядковые номера систем см. в таблице 1.4)

Данные по расчету параметра, а также по изученным экспериментально системам внесены в табл. 1.4. Как видно, из двадцати систем три не исследованы [36, 43], что делает на настоящий момент применение прогноза актуальным.

На рис. 1.5 представлена зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса катиона. На графике выделено три области: в области 1 находятся системы, в которых присутсвуют тройные твердые растворы; в области 2 – системы, в которых образуются твердые растворы «поясного» типа; в области 3 – образуется эвтектика (в том числе при распаде твердых растворов).

Статистический график (рис. 1.5) позволяет сделать прогноз типа фазовых диаграмм неисследованных трехкомпонентных систем. Так, в системе Li||Cl, Br, I ожидаются тройные твердые растворы; в системах Li||F, Br, I, Rb||F, Cl, Br ожидается образование твердых растворов «поясного» типа.

1.2.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ

Распространение полученных закономерностей на трехкомпонентные взаимные системы возможно, если использовать зависимость типа систем от двух λ – для катионов и анионов [46]. На рис. 1.6 изображена зависимость морфологии ликвидуса трехкомпонентных взаимных систем от значений параметра λ. Одна ось графика соответствует значениям λ для катионов, другая – λ для анионов. Пересечение линий значений параметров для катионов и анионов определяет катион-анионный состав квазибинарной системы, а также дает возможность нанести для изученных систем тип системы и провести границу, соответствующую переходу от систем с твердыми растворами к системам с образованием эвтектики. Следует отметить, что граница проведена достаточно условно, т.е. следует говорить об области некоторых значений параметра λ, в которой осуществляется переход от обратимо взаимных к сингулярным системам по Бергману [44]. Однако предлагаемый подход использует понятие о морфологии ликвидуса и в большей степени согласуется с классификацией, предложенной Диогеновым [45], использующей геометрическую картину ликвидуса трехкомпонентных

взаимных систем. Системы, лежащие в области обратимо взаимных систем, относятся, по его классификации, к первому типу, характеризующихся образованием только твердых растворов.

Для обратимо-взаимных систем граница значений параметра λ может быть описана уравнением вида *Тип диаграммы* = $f(\lambda_K, \lambda_A)$.

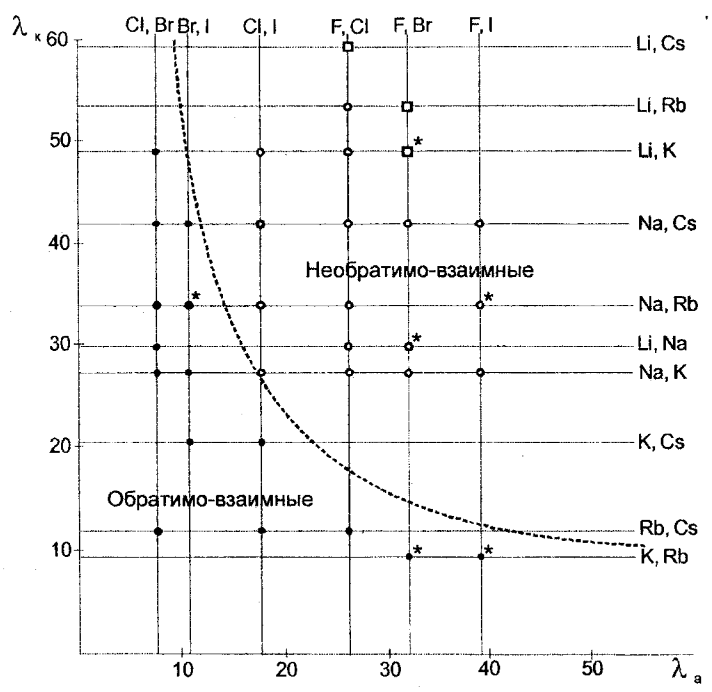
Для графика, приведенного на рис. 1.6, предложена эмпирическая зависимость $\lambda_K = 8 + 5000/\lambda^2_A$.

В ряде систем с участием фторида лития имеется расслаивание. В системах Li, Cs||F, Cl, Li, Rb||F, Br и Li, K||F, Br это подтверждено экспериментально [39, 47–49]. Среди неизученных систем с фторидом лития – Li, Rb||F, I, Li, Cs||F, I и Li, K||F, I также предполагается наличие расслаивания.

Зависимость теплового эффекта реакции от разницы радиусов анионов для систем Na, Cs||$Г_1$, $Г_2$ и переход от обратимо-взаимных к необратимо-взаимным системам с увеличением разности радиусов анионов были выявлены ранее [50]. Эта зависимость хорошо согласуется с данными графика (рис.1.6).

Следует отметить, что ряд систем, например, K, Rb||F, Br и K, Rb||F, I не были изучены. Проведено экспериментальное исследование диагональных сечений этих систем методом ДТА. Диагональные сечения системы K, Rb||F, Br – KF–RbBr и KBr–RbF по характеру ликвидуса подобны эвтектическим системам, однако, в солидусе отсутствует постоянная температура кристаллизации, характерная для систем эвтектического типа. Такая картина характерна для систем с НРТР. Аналогичные результаты получены для диагональных сечений системы K, Rb||F, I. Системы отнесены к обратимо-взаимным, что позволило провести границу перехода от систем этого типа к необратимо-взаимным.

Характер поведения систем, находящихся вблизи границы, может быть переходным (полусингулярным [50]). В частности, в системе Na, Rb||Br, I, которая исследована авторами, в одном стабильном треугольнике NaBr–NaI–RbI образуется эвтектика, а в другом NaBr–RbBr–RbI – твердые растворы.



Р и с. 1.6. Зависимость типа трехкомпонентных взаимных систем от значений параметра для катионов $\lambda_к$ и анионов $\lambda_а$:
• – системы с образованием твердых растворов; о – системы с образованием эвтектики; □ – системы с расслаиванием; * – системы, исследованные с участием авторов

Кроме зависимости характера взаимодействия от разности радиусов анионов, на рис. 1.6 представленыных горизонтальными линиями, также выявлена зависимость характера взаимодействия от разности радиусов катионов, представленных вертикальными линиями. Таким образом, граница перехода от области обратимо-взаимных систем к области необратимо-взаимных систем в одинаковой степени зависит и от разницы радиусов анионов, и от разницы радиусов катионов. Следовательно, рассчитав для какой-либо трехкомпонентной взаимной системы параметры λ для анионов и для катионов и разместив в соответствии с полученными значениями данную систему на рис. 1.6, можно с достаточной точностью предсказать, к какому типу она относится.

1.2.4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

С использованием предложенной Бергманом [44] классификации трехкомпонентных взаимных систем проведено прогнозирование типов неисследованных систем. В табл. 1.5 представлены результаты расчета тепловых эффектов реакций обмена ($\Delta_f H$ MAt рассчитаны Г.И. Замалдиновой, А.И. Гаркушиным). В табл. 1.5 из всех возможных вариантов взаимодействия [44] из 150 систем к необратимо-взаимным относятся 45 систем, к сингулярным необратимо-взаимным – 38 систем, к обратимо-взаимным – 67 систем. Таким образом, половина систем из галогенидов ЩМ – без заметного сдвига равновесия в сторону указанных пар солей.

В табл. 1.6 практически все системы относятся к сингулярным необратимо-взаимным. В большинстве (162 системы из возможных 240) тепловой эффект реакции превышает 100 кДж/моль, т.е. наблюдается существенный сдвиг равновесия в сторону указанных пар солей ($\Delta_f H$ MAt_2 и $RaГ_2$ рассчитаны А.Н. Кузнецовой, С.Н. Парфеновой).

В табл. 1.7 приведены тепловые эффекты реакций обмена в трехкомпонентных взаимных системах из галогенидов щелочноземельных металлов. Из 60 сочетаний ($M_1^{II}, M_2^{II} \| Г_1, Г_2$, где M_1^{II}, M_2^{II} – щелочно-земельные металлы, $Г_1$, $Г_2$ – галогены) 20 систем необратимо-взаимных, 20 систем сингулярных необратимо-взаимных и 20 систем обратимо-взаимных.

Приведенные варианты трехкомпонентных взаимных систем (см. табл. 1.5–1.7) можно считать первым этапом разбиения систем на основе термодинамических функций (энтальпий образования исходных солей). Следующие этапы в разбиении трехкомпонентных взаимных систем – моделирование древ фаз и ликвидусов на основе элементов огранения. Последний этап – подтверждение вариантов разбиения систем в фазовом аспекте. Последние два этапа будут рассмотрены далее.

Таблица 1.5

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов щелочных металлов, стабильные диагонали, тип системы

а)

анион	катион								
	Li^+, Na^+			Li^+, K^+			Li^+, Rb^+		
	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	44,88	LiF–NaCl	нвс	76,80	LiF–KCl	снвс	85,70	LiF–RbCl	снвс
F^-, Br^-	49,06	LiF–NaBr	снвс	85,10	LiF–KBr	снвс	96,50	LiF–RbBr	снвс
F^-, I^-	59,83	LiF–NaI	снвс	106,20	LiF–KI	снвс	120,70	LiF–RbI	снвс
F^-, At^-	62,67	LiF–NaAt	снвс	109,80	LiF–KAt	снвс	121,70	LiF–RbAt	снвс
Cl-, Br-	4,18	LiCl–NaBr	овс	8,30	LiCl–KBr	овс	10,80	LiCl–RbBr	овс
Cl^-, I^-	14,95	LiCl–NaI	овс	29,40	LiCl–KI	нвс	35,00	LiCl–RbI	нвс
Cl^-, At^-	17,79	LiCl–NaAt	овс	33,00	LiCl–KAt	нвс	36,00	LiCl–RbAt	нвс
Br^-, I^-	10,77	LiBr–NaI	овс	21,10	LiBr–KI	нвс	24,20	LiBr–RbI	нвс
Br^-, At^-	13,61	LiBr–NaAt	овс	24,70	LiBr–KAt	нвс	25,20	LiBr–RbAt	нвс
I^-, At^-	2,84	LiI–NaAt	овс	3,60	LiI–KAt	нвс	1,00	LiI–RbAt	овс

б)

анион	катион								
	Li^+, Cs^+			Li^+, Fr^+			Na^+, K^+		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	94,80	LiF–CsCl	снвс	109,00	LiF–FrCl	снвс	31,92	NaF–KCl	нвс
F^-, Br^-	109,70	LiF–CsBr	снвс	121,76	LiF–FrBr	снвс	36,04	NaF–KBr	нвс
F^-, I^-	137,60	LiF–CsI	снвс	159,27	LiF–FrI	снвс	46,37	NaF–KI	нвс
F^-, At^-	142,90	LiF–CsAt	снвс	167,93	LiF–FrAt	снвс	47,13	NaF–Kat	нвс
Cl-, Br-	14,90	LiCl–CsBr	овс	12,76	LiCl–FrBr	овс	4,12	NaCl–KBr	овс
Cl^-, I^-	42,80	LiCl–CsI	нвс	50,27	LiCl–FrI	снвс	14,45	NaCl–KI	овс
Cl^-, At^-	48,10	LiCl–CsAt	нвс	58,93	LiCl–FrAt	снвс	15,21	NaCl–Kat	овс
Br^-, I^-	27,90	LiBr–CsI	нвс	37,51	LiBr–FrI	нвс	10,33	NaBr–KI	овс
Br^-, At^-	33,20	LiBr–CsAt	нвс	46,17	LiBr–FrAt	нвс	11,09	NaBr–Kat	овс
I^-, At^-	5,30	LiI–CsAt	овс	13,10	LiI–FrAt	овс	0,76	NaI–Kat	овс

в)

анион	катион								
	Na^+, Rb^+			Na^+, Cs^+			Na^+, Fr^+		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	40,82	NaF–RbCl	снвс	49,92	NaF–CsCl	снвс	67,13	NaF–FrCl	снвс
F^-, Br^-	47,44	NaF–RbBr	снвс	60,64	NaF–CsBr	снвс	72,70	NaF–FrBr	снвс
F^-, I^-	60,87	NaF–RbI	снвс	77,77	NaF–CsI	снвс	99,44	NaF–FrI	снвс
F^-, At^-	59,03	NaF–RbAt	снвс	80,23	NaF–CsAt	снвс	105,26	NaF–FrAt	снвс
Cl-, Br-	6,62	NaCl–RbBr	овс	10,72	NaCl–CsBr	овс	8,58	NaCl–FrBr	овс
Cl^-, I^-	20,05	NaCl–RbI	нвс	27,85	NaCl–CsI	нвс	8,58	NaCl–FrI	овс
Cl^-, At^-	18,21	NaCl–RbAt	нвс	30,31	NaCl–CsAt	нвс	41,14	NaCl–FrAt	снвс
Br^-, I^-	13,43	NaBr–RbI	овс	17,13	NaBr–CsI	нвс	26,74	NaBr–FrI	нвс
Br^-, At^-	11,59	NaBr–RbAt	овс	19,59	NaBr–CsAt	нвс	32,56	NaBr–FrAt	нвс
I^-, At^-	1,84	NaI–RbAt	овс	2,46	NaI–CsAt	овс	62,70	NaI–FrAt	снвс

г)

анион	катион								
	K^+, Rb^+			K^+, Cs^+			K^+, Fr^+		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	8,90	KF–RbCl	овс	18,00	KF–CsCl	нвс	32,20	KF–FrCl	нвс
F^-, Br^-	11,40	KF–RbBr	овс	24,60	KF–CsBr	нвс	36,66	KF–FrBr	нвс
F^-, I^-	14,50	KF–RbI	овс	13,40	KF–CsI	овс	53,07	KF–FrI	снвс
F^-, At^-	11,90	KF–RbAt	овс	33,10	KF–CsAt	нвс	58,13	KF–FrAt	снвс
Cl-, Br-	2,50	KCl–RbBr	овс	6,60	KCl–CsBr	овс	4,46	KCl–FrBr	овс
Cl^-, I^-	5,60	KCl–RbI	овс	13,40	KCl–CsI	овс	20,87	KCl–FrI	нвс
Cl^-, At^-	3,00	KCl–RbAt	овс	15,10	KCl–CsAt	овс	25,93	KCl–FrAt	нвс
Br^-, I^-	3,10	KBr–RbI	овс	6,80	KBr–CsI	овс	16,41	KBr–FrI	нвс
Br^-, At^-	0,50	KBr–RbAt	овс	8,50	KBr–CsAt	овс	21,47	KBr–FrAt	нвс
I^-, At^-	2,60	KI–RbAt	овс	1,70	KI–CsAt	овс	5,06	KI–FrAt	овс

д)

анион	катион								
	Rb^+, Cs^+			Rb^+, Fr^+			Cs^+, Fr^+		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	9,10	RbF–CsCl	овс	23,30	RbF–FrCl	нвс	14,20	CsF–FrCl	овс
F^-, Br^-	13,20	RbF–CsBr	овс	25,26	RbF–FrBr	нвс	12,06	CsF–FrBr	овс
F^-, I^-	16,90	RbF–CsI	нвс	38,57	RbF–FrI	нвс	21,67	CsF–FrI	нвс
F^-, At^-	21,20	RbF–CsAt	нвс	46,23	RbF–FrAt	снвс	25,03	CsF–FrAt	нвс
Cl-, Br-	4,10	RbCl–CsBr	овс	1,96	RbCl–FrBr	овс	2,14	FrCl–CsBr	овс
Cl^-, I^-	7,80	RbCl–CsI	овс	15,27	RbCl–FrI	овс	7,47	CsCl–FrI	овс
Cl^-, At^-	12,10	RbCl–CsAt	овс	22,93	RbCl–FrAt	нвс	10,83	CsCl–FrAt	овс
Br^-, I^-	3,70	RbBr–CsI	овс	13,31	RbBr–rI	овс	9,61	CsBr–FrI	овс
Br^-, At^-	8,00	RbBr–CsAt	овс	20,97	RbBr–FrAt	нвс	12,97	CsBr–FrAt	овс
I^-, At^-	4,30	RbI–CsAt	овс	7,66	RbI–FrI	овс	3,36	CsI–FrAt	овс

Таблица 1.6

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, стабильные диагонали, тип системы

а)

анион	катион								
	Li^+, Ca^{2+}			Li^+, Sr^{2+}			Li^+, Ba^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	215,58	$LiCl–CaF_2$	снвс	177,99	$LiCl–SrF_2$	снвс	134,88	$LiCl–BaF_2$	снвс
F^-, Br^-	215,69	$LiBr–CaF_2$	снвс	256,48	$LiBr–SrF_2$	снвс	183,32	$LiBr–BaF_2$	снвс
F^-, I^-	338,12	$LiI–CaF_2$	снвс	317,19	$LiI–SrF_2$	снвс	203,64	$LiI–BaF_2$	снвс
F^-, At^-	425,15	$LiAt–CaF_2$	снвс	386,06	$LiAt–SrF_2$	снвс	308,76	$LiAt–BaF_2$	снвс
Cl-, Br-	72,59	$LiBr–CaCl_2$	снвс	462,78	$LiBr–SrCl_2$	снвс	48,44	$LiBr–BaCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	122,54	$LiI–CaCl_2$	снвс	139,20	$LiI–SrCl_2$	снвс	103,75	$LiI–BaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	208,57	$LiAt–CaCl_2$	снвс	208,07	$LiAt–SrCl_2$	снвс	173,88	$LiAt–BaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	49,95	$LiI–CaBr_2$	снвс	60,71	$LiI–SrBr_2$	снвс	55,31	$LiI–BaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	135,98	$LiAt–CaBr_2$	снвс	129,58	$LiAt–SrBr_2$	снвс	125,44	$LiAt–BaBr_2$	снвс
I^-, At^-	86,03	$LiAt–CaI_2$	снвс	68,87	$LiAt–SrI_2$	снвс	70,13	$LiAt–BaI_2$	снвс

б)

анион	катион								
	Li^+, Ra^{2+}			Na^+, Ca^{2+}			120Na^+, Sr^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	105,15	LiCl–CaF2	снвс	260,46	NaCl–CaF_2	снвс	222,87	NaCl-SrF_2	снвс
F^-, Br^-	154,58	LiBr–CaF2	снвс	337,23	NaBr–CaF_2	снвс	305,54	NaBr-SrF_2	снвс
F^-, I^-	214,73	LiI–CaF_2	снвс	397,95	NaI–CaF_2	снвс	377,02	NaI-SrF_2	снвс
F^-, At^-	278,17	LiAt–CaF_2	снвс	486,82	NaAt–CaF_2	снвс	448,73	NaAt-SrF_2	снвс
Cl^-, Br^-	49,43	LiBr–$CaCl_2$	снвс	76,77	NaBr–$CaCl_2$	снвс	82,67	NaBr-$SrCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	109,58	LiI–$CaCl_2$	снвс	137,49	NaI–$CaCl_2$	снвс	154,15	NaI-$SrCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	173,02	LiAt–$CaCl_2$	снвс	226,36	NaAt–$CaCl_2$	снвс	225,86	NaAt-$SrCl_2$	снвс
Br^-, I^-	60,15	LiI–$CaBr_2$	снвс	60,72	NaI–$CaBr_2$	снвс	71,48	NaI-$SrBr_2$	снвс
Br^-, At^-	123,59	LiAt–$CaBr_2$	снвс	149,59	NaAt–$CaBr_2$	снвс	143,19	NaAt-$SrBr_2$	снвс
I^-, At^-	63,44	LiAt–CaI_2	снвс	88,87	NaAt–CaI_2	снвс	71,71	NaAt-SrI_2	снвс

в)

анион	катион								
	Na^+, Ba^{2+}			Na^+, Ra^{2+}			K^+, Ca^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	179,76	NaCl–BaF_2	снвс	150,03	NaCl–RaF_2	снвс	292,38	NaCl–CaF_2	снвс
F^-, Br^-	232,38	NaBr–BaF_2	снвс	203,64	NaBr–RaF_2	снвс	373,27	NaBr–CaF_2	снвс
F^-, I^-	298,46	NaI–BaF_2	снвс	274,56	NaI–RaF_2	снвс	444,32	NaI–CaF_2	снвс
F^-, At^-	371,43	NaAt–BaF_2	снвс	340,84	NaAt–RaF_2	снвс	533,95	NaAt–CaF_2	снвс
Cl^-, Br^-	52,62	NaBr–$BaCl_2$	снвс	53,61	NaBr–$RaCl_2$	снвс	80,89	NaBr–$CaCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	118,70	NaI–$BaCl_2$	снвс	124,53	NaI–$RaCl_2$	снвс	151,94	NaI–$CaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	191,67	NaAt–$BaCl_2$	снвс	190,81	NaAt–$RaCl_2$	снвс	241,57	NaAt–$CaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	66,08	NaI–$BaBr_2$	снвс	70,92	NaI–$RaBr_2$	снвс	71,05	NaI–$CaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	139,05	NaAt–$BaBr_2$	снвс	137,20	NaAt–$RaBr_2$	снвс	160,68	NaAt–$CaBr_2$	снвс
I^-, At^-	72,97	NaAt–BaI_2	снвс	66,28	NaAt–RaI_2	снвс	89,63	NaAt–CI_2	снвс

г)

анион	катион								
	K^+, Sr^{2+}			K^+, Ba^{2+}			K^+, Ra^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	254,79	KCl–SrF_2	снвс	211,68	KCl–BaF_2	снвс	181,95	KCl–RaF_2	снвс
F^-, Br^-	341,58	KBr–SrF_2	снвс	268,42	KBr–BaF_2	снвс	239,68	KBr–RaF_2	снвс
F^-, I^-	423,39	KI–SrF_2	снвс	344,83	KI–BaF_2	снвс	320,93	KI–RaF_2	снвс
F^-, At^-	495,86	KAt–SrF_2	снвс	418,56	KAt–BaF_2	снвс	387,97	KAt–RaF_2	снвс
Cl^-, Br^-	86,79	KBr–$SrCl_2$	снвс	56,74	KBr–$BaCl_2$	снвс	57,73	KBr–$RaCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	168,60	KI–$SrCl_2$	снвс	133,15	KI–$BaCl_2$	снвс	138,98	KI–$RaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	241,07	KAt–$SrCl_2$	снвс	206,88	KAt–$BaCl_2$	снвс	206,02	KAt–$RaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	81,81	KI–$SrBr_2$	снвс	76,41	KI–$BaBr_2$	снвс	81,25	KI–$RaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	154,28	KAt–$SrBr_2$	снвс	150,14	KAt–$BaBr_2$	снвс	148,29	KAt–$RaBr_2$	снвс
I^-, At^-	72,47	KAt–SrI_2	снвс	73,73	KAt–BaI_2	снвс	67,04	KAt–RaI_2	снвс

д)

анион	катион								
	Rb^+, Ca^{2+}			Rb^+, Sr^{2+}			Rb^+, Ba^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	301,28	RbCl–CaF_2	снвс	263,69	RbCl–SrF_2	снвс	220,58	RbCl–BaF_2	снвс
F^-, Br^-	384,67	RbBr–CaF_2	снвс	352,98	RbBr–SrF_2	снвс	279,82	RbBr–BaF_2	снвс
F^-, I^-	458,82	RbI–CaF_2	снвс	437,89	RbI–SrF_2	снвс	359,33	RbI–BaF_2	снвс
F^-, At^-	545,85	RbAt–CaF_2	снвс	507,76	RbAt–SrF_2	снвс	430,46	RbAt–BaF_2	снвс
Cl^-, Br^-	83,39	RbBr–$CaCl_2$	снвс	89,29	RbBr–$SrCl_2$	снвс	59,24	RbBr–$BaCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	157,54	RbI–$CaCl_2$	снвс	174,20	RbI–$SrCl_2$	снвс	138,75	RbI–$BaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	244,57	RbAt–$CaCl_2$	снвс	244,07	RbAt–$SrCl_2$	снвс	209,88	RbAt–$BaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	74,15	RbI–$CaBr_2$	снвс	84,91	RbI–$SrBr_2$	снвс	79,51	RbI–$BaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	161,18	RbAt–$CaBr_2$	снвс	154,78	RbAt–$SrBr_2$	снвс	150,64	RbAt–$BaBr_2$	снвс
I^-, At^-	87,03	RbAt–CaI_2	снвс	69,87	RbAt–SrI_2	снвс	71,13	RbAt–BaI_2	снвс

е)

анион	катион								
	Rb^+, Ra^{2+}			Cs^+, Ca^{2+}			Cs^+, Sr^{2+}		
	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	190,85	RbCl–RaF_2	снвс	310,38	CsCl–CaF_2	снвс	272,79	CsCl–SrF_2	снвс
F^-, Br^-	251,08	RbBr–RaF_2	снвс	397,87	CsBr–CaF_2	снвс	366,18	CsBr–SrF_2	снвс
F^-, I^-	335,43	RbI–RaF_2	снвс	475,72	CsI–CaF_2	снвс	454,79	CsI–SrF_2	снвс
F^-, At^-	339,87	RbAt–RaF_2	снвс	567,05	CsAt–CaF_2	снвс	528,96	CsAt–SrF_2	снвс
Cl^-, Br^-	60,23	RbBr–$RaCl_2$	снвс	87,49	CsBr–$CaCl_2$	снвс	93,39	CsBr–$SrCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	144,58	RbI–$RaCl_2$	снвс	165,34	CsI–$CaCl_2$	снвс	182,00	CsI–$SrCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	209,02	RbAt–$RaCl_2$	снвс	256,67	CsAt–$CaCl_2$	снвс	256,17	CsAt–$SrCl_2$	снвс
Br^-, I^-	84,35	RbI–$RaBr_2$	снвс	77,85	CsI–$CaBr_2$	снвс	88,61	CsI–$SrBr_2$	снвс
Br^-, At^-	148,79	RbAt–$RaBr_2$	снвс	169,18	CsAt–$CaBr_2$	снвс	162,78	CsAt–$SrBr_2$	снвс
I^-, At^-	64,44	RbAt–RaI_2	снвс	91,33	CsAt–CaI_2	снвс	74,17	CsAt–SrI_2	снвс

ж)

анион	катион								
	Cs^+, Ba^{2+}			Cs^+, Ra^{2+}			Fr^+, Ca^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	229,68	CsCl–BaF_2	снвс	199,95	CsCl–RaF_2	снвс	324,58	FrCl–CaF_2	снвс
F^-, Br^-	293,02	CsBr–BaF_2	снвс	264,28	CsBr–RaF_2	снвс	409,93	FrBr–CaF_2	снвс
F^-, I^-	376,23	CsI–BaF_2	снвс	352,33	CsI–RaF_2	снвс	497,39	FrI–CaF_2	снвс
F^-, At^-	451,66	CsAt–BaF_2	снвс	421,07	CsAt–RaF_2	снвс	592,08	FrAt–CaF_2	снвс
Cl^-, Br^-	63,34	CsBr–$BaCl_2$	снвс	64,33	CsBr–$RaCl_2$	снвс	85,35	FrBr–$CaCl_2$	снвс
Cl^-, I^-	146,55	CsI–$BaCl_2$	снвс	152,38	CsI–$RaCl_2$	снвс	172,81	FrI–$CaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	221,98	CsAt–$BaCl_2$	снвс	221,12	CsAt–$RaCl_2$	снвс	267,50	FrAt–$CaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	83,21	CsI–$BaBr_2$	снвс	88,05	CsI–$RaBr_2$	снвс	87,46	FrI–$CaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	158,64	CsAt–$BaBr_2$	снвс	156,79	CsAt–$RaBr_2$	снвс	182,15	FrAt–$CaBr_2$	снвс
I^-, At^-	75,43	CsAt–BaI_2	снвс	68,74	CsAt–RaI_2	снвс	94,69	FrAt–CaI_2	снвс

з)

анион	катион								
	Fr^+, Sr^{2+}			Fr^+, Ba^{2+}			Fr^+, Ra^{2+}		
	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	- ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	286,99	FrCl–SrF_2	снвс	243,88	FrCl–BaF_2	снвс	214,15	FrCl–RaF_2	снвс
F^-, Br^-	378,24	FrBr–SrF_2	снвс	305,08	FrBr–BaF_2	снвс	276,34	FrBr–RaF_2	снвс
F^-, I^-	476,46	FrI–SrF_2	снвс	397,90	FrI–BaF_2	снвс	374,00	FrI–RaF_2	снвс
F^-, At^-	553,99	FrAt–SrF_2	снвс	476,69	FrAt–BaF_2	снвс	446,10	FrAt–RaF_2	снвс
Cl-, Br-	91,25	FrBr–$SrCl_2$	снвс	61,20	FrBr–$BaCl_2$	нвс	62,19	FrBr–$RaCl_2$	нвс
Cl^-, I^-	189,47	FrI–$SrCl_2$	снвс	154,02	FrI–$BaCl_2$	снвс	159,85	FrI–$RaCl_2$	снвс
Cl^-, At^-	267,00	FrAt–$SrCl_2$	снвс	232,81	FrAt–$BaCl_2$	снвс	231,95	FrAt–$RaCl_2$	снвс
Br^-, I^-	98,22	FrI–$SrBr_2$	снвс	92,82	FrI–$BaBr_2$	снвс	97,66	FrI–$RaBr_2$	снвс
Br^-, At^-	175,75	FrAt–$SrBr_2$	снвс	171,61	FrAt–$BaBr_2$	снвс	169,76	FrAt–$RaBr_2$	снвс
I^-, At^-	77,53	FrAt–SrI_2	снвс	78,79	FrAt–BaI_2	снвс	72,10	FrAt–RaI_2	снвс

Таблица 1.7

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов щелочноземельных металлов, стабильные диагонали, тип системы

а)

анион	катион								
	Ca^{2+}, Sr^{2+}			Ca^{2+}, Ba^{2+}			Ca^{2+}, Ra^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F^-, Cl^-	37,59	CaF_2–$SrCl_2$	нвс	80,70	CaF_2–$BaCl_2$	снвс	110,43	CaF_2–$RaCl_2$	снвс
F^-, Br^-	31,69	CaF_2–$SrBr_2$	снвс	104,85	CaF_2–$BaBr_2$	снвс	133,59	CaF_2–$RaBr_2$	снвс
F^-, I^-	20,93	CaF_2–SrI_2	снвс	99,49	CaF_2–BaI_2	снвс	123,39	CaF_2–RaI_2	снвс
F^-, At^-	38,09	CaF_2–$SrAt_2$	снвс	115,39	CaF_2–$BaAt_2$	снвс	145,98	CaF_2–$RaAt_2$	снвс
Cl-, Br-	5,90	$CaBr_2$–$SrCl_2$	овс	24,15	$CaCl_2$–$BaBr_2$	нвс	23,16	$CaCl_2$–$RaBr_2$	нвс
Cl^-, I^-	16,66	CaI_2–$SrCl_2$	нвс	18,79	$CaCl_2$–BaI_2	нвс	12,96	$CaCl_2$–RaI_2	овс
Cl^-, At^-	9,26	$CaAt_2$–$SrCl_2$	овс	34,69	$CaCl_2$–$BaAt_2$	снвс	35,55	$CaCl_2$–$RaAt_2$	снвс
Br^-, I^-	10,76	CaI_2-$SrBr_2$	овс	5,36	CaI_2–$BaBr_2$	овс	10,20	CaI_2–$RaBr_2$	овс
Br^-, At^-	6,40	$CaBr_2$-$SrAt_2$	овс	10,54	$CaBr_2$–$BaAt_2$	нвс	12,39	$CaBr_2$–$RaAt_2$	нвс
I^-, At^-	17,16	CaI_2–$SrAt_2$	нвс	15,90	CaI_2–$BaAt_2$	нвс	22,59	CaI_2–$RaAt_2$	нвс

б)

анион	катион								
	Sr^{2+}, Ba^{2+}			Sr^{2+}, Ra^{2+}			Ba^{2+}, Ra^{2+}		
	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы	-ΔH, кДж/моль	Стабильн. пара солей	Тип системы
F-, Cl-	43,11	SrF_2–$BaCl_2$	нвс	72,84	SrF_2–$RaCl_2$	снвс	29,73	BaF_2–$RaCl_2$	нвс
F-, Br-	73,16	SrF_2–$BaBr_2$	снвс	101,90	SrF_2–$RaBr_2$	снвс	28,74	BaF_2–$RaBr_2$	нвс
F-, I-	78,56	SrF_2–BaI_2	снвс	102,46	SrF_2–RaI_2	снвс	23,90	BaF_2–RaI_2	нвс
F-, At-	77,30	SrF_2–$BaAt_2$	снвс	107,89	SrF_2–$RaAt_2$	снвс	30.59	BaF_2–$RaAt_2$	овс
Cl-, Br-	30,05	$SrCl_2$–$BaBr_2$	нвс	29,06	$SrCl_2$–$RaBr_2$	нвс	0,99	$BaBr_2$–$RaCl_2$	овс
Cl^-, I^-	35,45	$SrCl_2$–BaI_2	нвс	29,62	$SrCl_2$–RaI_2	нвс	5,83	BaI_2–$RaCl_2$	овс
Cl^-, At^-	34,19	$SrCl_2$–$BaAt_2$	нвс	35,05	$SrCl_2$–$RaAt_2$	нвс	0,86	BaI_2–$RaAt_2$	овс
Br^-, I^-	5,40	$SrBr_2$–BaI_2	овс	0,56	$SrBr_2$–RaI_2	овс	4,84	BaI_2–$RaBr_2$	овс
Br^-, At^-	4,14	$SrBr_2$–$BaAt_2$	овс	5,99	$SrBr_2$–$RaAt_2$	овс	1,85	$BaBr_2$–$RaAt_2$	овс
I^-, At^-	1,26	$SrAt_2$–BaI_2	овс	5,43	SrI_2–$RaAt_2$	овс	6,69	BaI_2–$RaAt_2$	овс

1.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛИКВИДУСОВ ИСХОДЯ ИЗ АНАЛИЗА РЯДОВ ОДНОТИПНЫХ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

1.3.1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ

Проведен прогноз неисследованных систем M_1, M_2||Г и M||$Г_1$, $Г_2$, основанный на сравнении морфологии ликвидусов в рядах однотипных систем.

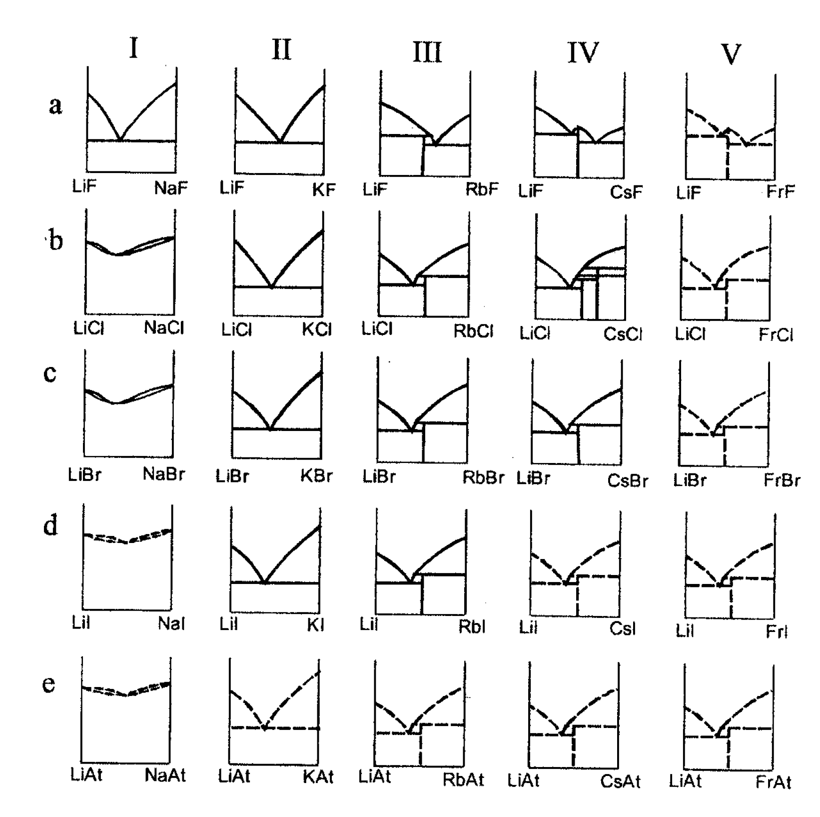
На рис. 1.7 представлены горизонтальные и вертикальные ряды двухкомпонентных систем с общим анионом Li, M||Г, где M – Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At. Данные по исследованным системам взяты из [36, 39, 51, 52].

Анализ ряда систем Li, M||Г позволяет выявить общую тенденцию перехода систем с НРТР к эвтектическим системам и далее к системам с образованием соединений. Системы Li, M||Г с изменением одного металла от Na к Cs образуют горизонтальные ряды: Li, M||F; Li, M||Cl; Li, M||Br; Li, M||I; Li, M||At (рис. 1.7, а-е). В горизонтальных рядах систем происходит увеличение разницы ионных радиусов катионов и четко прослеживается тенденция к переходу от систем с НРТР через эвтектические к системам с образованием соединений. Таким образом, можно провести прогноз ликвидусов $(T\text{-}x)_p$ диаграмм неисследованных систем, содержащих галогениды франция. На рис. 1.7 спрогнозированные системы обозначены штриховыми линиями.

Системы Li, M||Г образуют вертикальные ряды: Li, Na||Г; Li, K||Г; Li, Rb||Г; Li, Cs||Г; Li, Fr||Г (рис. 1.7, I-V). Как видно, замена галогена в вертикальных рядах не оказывает такого сильного влияния на изменение характера $(T\text{-}x)_p$–диаграмм, как замена щелочного металла в горизонтальных рядах. Качественный прогноз характера $(T\text{-}x)_p$–диаграмм неисследованных систем в вертикальных рядах показывает, что системам каждого вертикального ряда соответствует сходный тип диаграмм состояния. Системы из галогенидов ли-

тия и калия все эвтектические (см. рис. 1.7, II); во всех системах из галогенидов лития и рубидия образуется соединение инконгруэнтного плавления (см. рис. 1.7, III). Но все же можно заметить тенденцию изменения характера $(T\text{-}x)_p$–диаграмм, например, в системах ряда Li, Na||Г (см. рис. 1.7, I) система Li, Na||F эвтектическая, а остальные системы с НРТР, что вызвано уменьшением поляризующего действия аниона [53]. На основании выводов сделанных из анализа вертикальных рядов, проведен прогноз неисследованных систем, в частности систем, содержащих астатиды щелочных металлов (см. рис. 1.7, штриховые линии).

Единственная система Li, Cs||Cl не согласуется с предполагаемым поведением исходя из анализа рядов систем. Согласно [39] в системе образуется одно соединение, по [36, 39, 51] – два, другие исследователи вообще не обнаруживают соединений [39]. Нами было проведено исследование системы Li, Cs||Cl методом дифференциального термического анализа (ДТА). В результате экспериментального исследования построена диаграмма состояния системы Li, Cs||Cl, где ликвидус системы описывается наличием четырех перитектических точек и одной эвтектической. Она наиболее близка к данным [39], которые приняты в данной работе. Подтверждено образование соединения $LiCsCl_2$, и сделаны предположения об образовании соединения $LiCs_3Cl_4$ вместо указанного ранее соединения $LiCs_2Cl_3$, так как термоэффекты, соответствующие образованию этого соединения, а также термоэффекты, соответствующие образованию соединения $LiCsCl_2$, фиксируются вплоть до соотношения LiCl к CsCl 1:3, как на диаграмме, построенной по охлаждению, так и на диаграмме, построенной по нагреванию. Предполагается наличие полиморфного перехода α-$LiCs_3Cl_4$– β-$LiCs_3Cl_4$. Существование соединения Li_3CsCl_4 более сомнительно, так как температурный диапазон его существования в ликвидусе находится в пределах точности эксперимента, однако на кривых ДТА охлаждения фиксируются по два термоэффекта. На кривых ДТА нагревания эффекты не разделяются. Определены характеристики эвтектической: e 315°C, 59 % мол. LiCl, а также четырех перитектических точек.



Р и с. 1.7. Вертикальные и горизонтальные ряды систем Li, M||Г, M – Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At

Несмотря на более сложный характер диаграммы состояния системы Li, Cs||Cl, можно говорить о закономерном изменении характера $(T\text{-}x)_p$–диаграмм систем Li, M||Г. Среди систем M_1, M_2||Г ряд с литием наиболее сложный. Системы, входящие в вертикальные и горизонтальные ряды Na, M||Г и K, M||Г, не имеют исключений. Таким образом, закономерное изменение в рядах систем позволяет прогнозировать характер $(T\text{-}x)_p$–диаграмм неисследованных систем.

Аналогично проведен анализ изменения морфологии ликвидусов в рядах систем Na, M||Г; K, M||Г; Rb, M||Г; Cs, Fr||Г и получены

результаты прогноза в неисследованных системах Na, Fr||Г, Na, M||At; K, Fr||Г; K, M||At; Rb, Fr||Г, Rb, M||At; Cs, Fr||Г, Cs, Fr||At (рис. 1.8 – 1.11). Результаты прогноза хорошо согласуются с данными прогноза по статистическому графику на рис. 1.1.

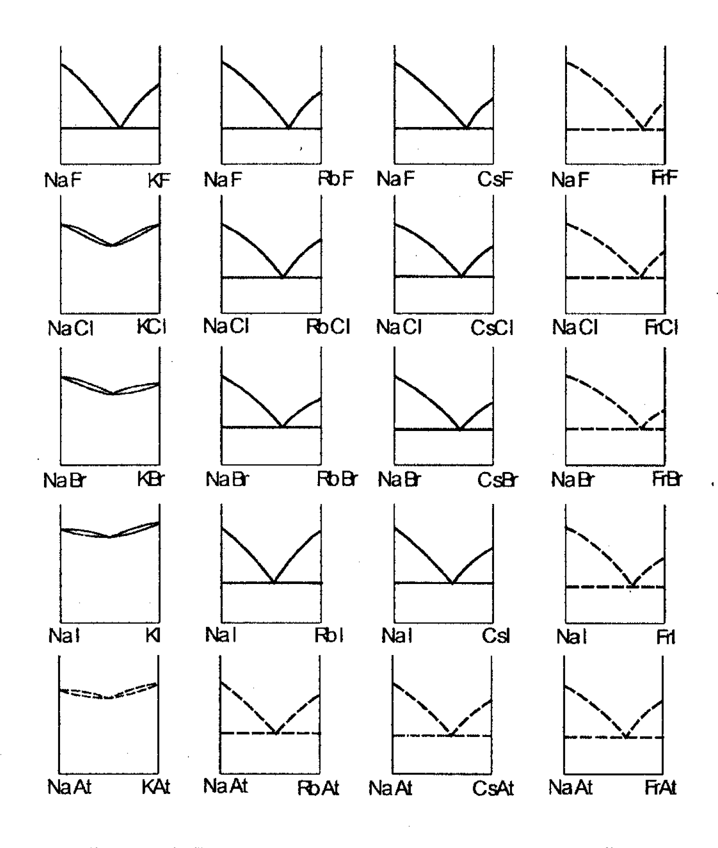


Рис. 1.8. Ряды двухкомпонентных систем Na, M||Г, M – K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At

На рис. 1.12 представлены горизонтальные и вертикальные ряды двухкомпонентных систем с общим катионом M||F, Г, где M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – Cl, Br, I, At. Данные по исследованным системам взяты из [39, 54]. Исходя из изменения морфологии ликвидусов в рядах систем, проведен прогноз в неисследованных системах M||F, At и Fr||F, Г. Все неизученные системы отнесены к эвтектическому типу.

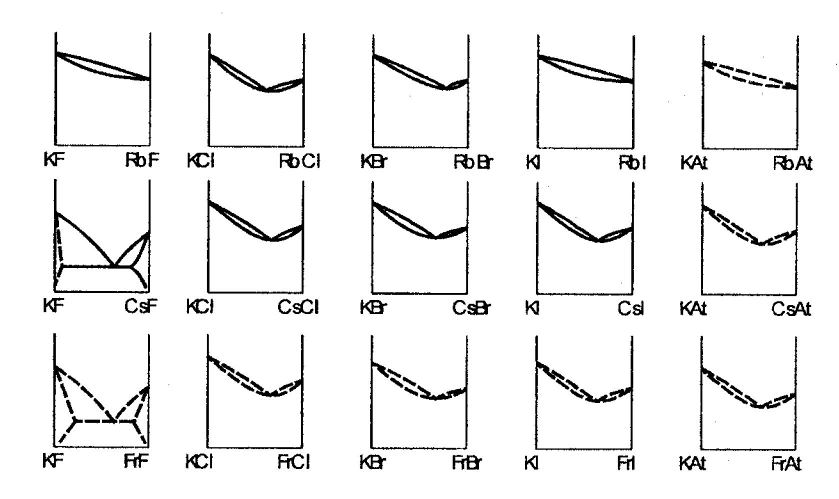


Рис. 1.9. Ряды двухкомпонентных систем K, M||Г, M – Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At

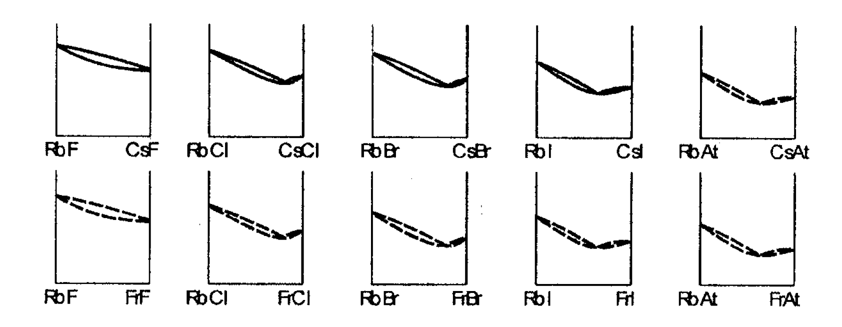
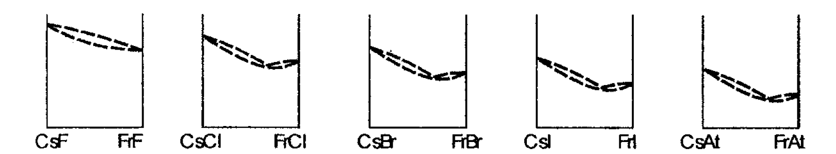
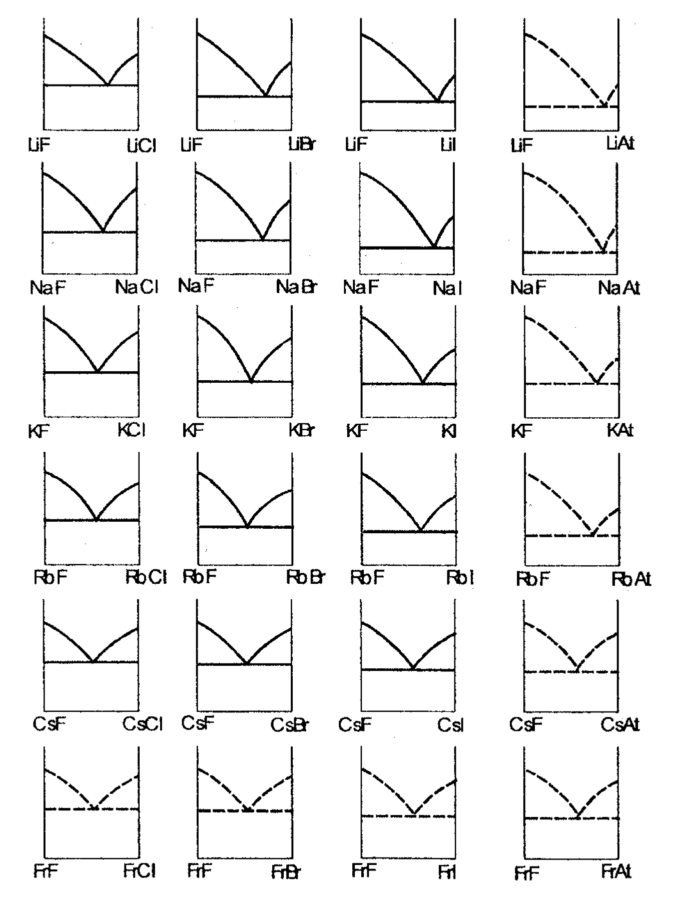


Рис. 1.10. Ряды двухкомпонентных систем Rb, M ||Г, M – Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At

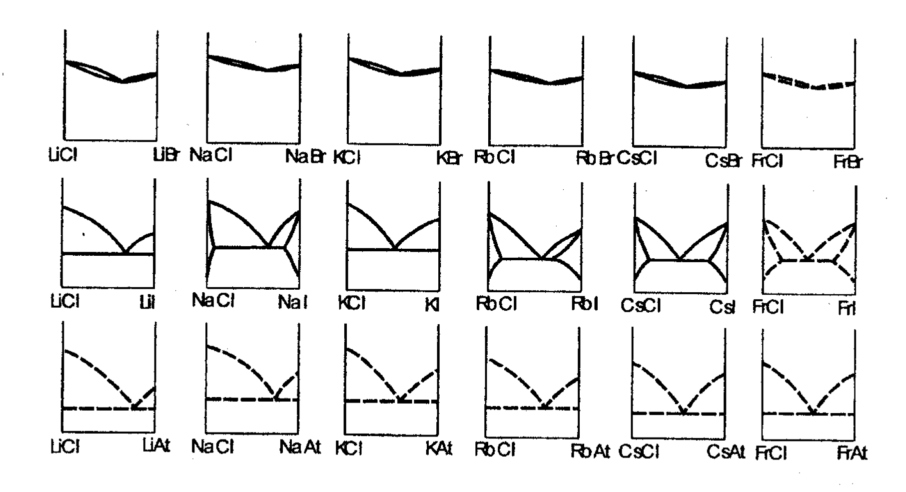
Аналогично проведен прогноз характера морфологии ликвидусов в неисследованных системах рядов M||Cl, Br; M||Br, I; M||I, At (рис. 1.13-1.15). Результаты прогноза (штриховые линии) хорошо согласуются с результатами прогноза по статистическому графику на рис. 1.3.



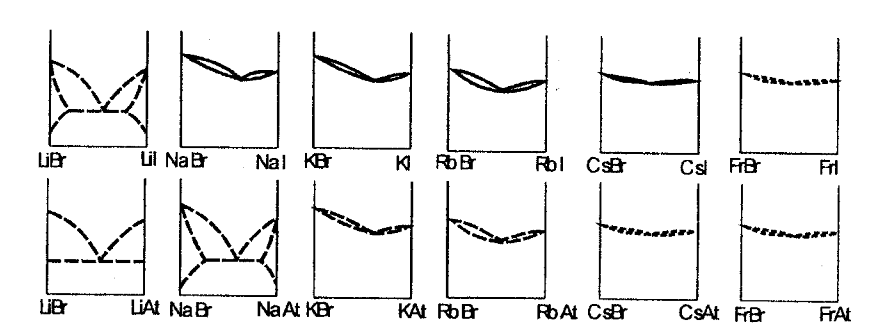
Р и с. 1.11. Ряды двухкомпонентных систем Cs, Fr||Г, Г – F, Cl, Br, I, At



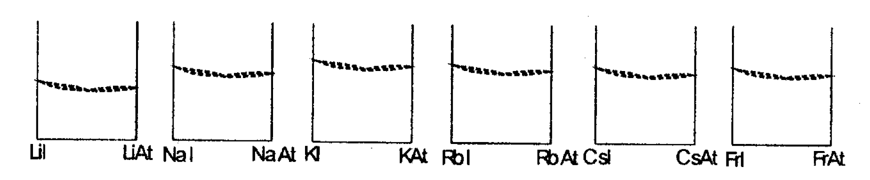
Р и с. 1.12. Ряды двухкомпонентных систем M||F, Г,
M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – Cl, Br, I, At



Р и с. 1.13. Ряды двухкомпонентных систем M||Cl, Г,
M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – Br, I, At



Р и с. 1.14. Ряды двухкомпонентных систем M||Br, Г,
M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – I, At



Р и с. 1.15. Ряды двухкомпонентных систем
M||I, At, M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Анализ рядов систем дает информацию о других характеристиках системы, в частности, позволяет провести расчет температуры плавления и составов эвтектик в системах, исследование которых по ряду причин затруднено. В основу расчета положено использование эмпирических зависимостей, полученных при анализе справочных данных, и сопоставление с закономерным изменением свойств элементов и соединений в соответствии с Периодическим законом. В частности с изменением ионных радиусов, которое характеризуется относительным ионным радиусом λ.

Прогнозирование характеристик низкоплавких эвтектических составов в двухкомпонентных системах $M_1,M_2||Г$ (М – щелочные металлы, Г – галогены) проведено с помощью пакетов прикладных программ. Уравнения, описывающие взаимосвязь свойств, и данные прогноза характеристик эвтектик приведены в табл. 1.8. Значения параметра λ рассчитаны по уравнению (1.1).

Таблица 1.8

Уравнения для аналитического описания и расчета температур и составов эвтектик в двухкомпонентных галогенидных системах с общим анионом

Система	Свойство	Уравнение	Числовое значение	Коэффициент корреляции, R^2	Среднеквадратичная ошибка, $\delta^2=\Sigma(Y_{эксп.}-Y_{р.})^2/m$
LiF–MF	X, мол. %	$x^2 = 1202,89 + 0,01171 \cdot \lambda^3$	63,41 FrF	0,99273	0,0350
LiF–MF	T_e, K	$e^T = 747,496 + 4896,5 \cdot e^{\left(-\frac{T}{3,299}\right)}$	746 LiF–FrF	0,99811	5,07
LiCl–MCl	X, мол. %	$x^2 = 1823,31 - \frac{131974,7}{Z^2_{щм}}$	42,5 FrCl	0,99901	0,00867
LiBr–MBr	X, мол. %	$x = 48,26547 - \frac{25168,0}{\lambda^2}$	41,76 FrBr	0,99226	0,3071
LiBr–MBr	Te, K	$T^2 = 705426,05 - 38,2168 \cdot x^{2,5}$	524 LiBr–FrBr	0,99692	10,1602
NaF–MF	X, мол. %	$\ln x = 3,94788 + 3,8189 \cdot 10^{-5} \lambda^{2,5}$	89,92 FrF	0,99999	5,717·10-5

Окончание табл. 1.8

Система	Свойство	Уравнение	Числовое значение	Коэффициент корреляции, R^2	Среднеквадратичная ошибка, δ2=Σ(Yэксп.-Yр.)2/m
NaF–MF	T_e, K	$\frac{1}{T} = 0,00127 - \frac{0,91644}{x^2}$	863 NaF–FrF	0,99559	1,1516
NaCl–MCl	X, мол. %	$\ln x = 2,8984 + 0,19474 \cdot \sqrt{\lambda}$	68,08 FrCl	0,99999	$1,636 \cdot 10^{-5}$
NaCl–MCl	T_e, K	$T^{-1} = 0,0016991 - \frac{1,57234}{x^2_{(MCl)}}$	735 FrCl–NaCl	0,98871	14,902
NaBr–MBr	X, мол. %	$x^2 = 4728,47 - \frac{1907911,3}{\lambda^2}$	61,89 FrBr	0,996	0,04
NaBr–MBr	T_e, K	$\sqrt{T} = 37,838 - 0,043 \cdot x \ln x$	721 NaBr–FrBr	0,99999	$3,277 \cdot 10^{-3}$
NaJ–MJ	X, мол. %	$\sqrt{x} = 8,0906 - \frac{1181,48}{\lambda^2}$	56,77 FrJ	0,99998	$1,5 \cdot 10^{-4}$
NaJ–MJ	T_e, K	$T^{-1} = 0,001902 - \frac{0,19972}{x^{1,5}_{(MJ)}}$	697 NaJ–FrJ	0,99999	$1,41 \cdot 10^{-3}$
NaF–MF_2	X, мол. %	$\ln x = 3,89178 + 1,08206\lambda^{2,5}$	57,94 RaF_2	0,99999	$4,96 \cdot 10^{-9}$
NaCl–MCl_2	X, мол. %	$x = 45,046 + \frac{0,002755 \ln \lambda}{(\lambda^2)}$	45,04 $RaCl_2$	0,88784	8,7664
NaCl–MCl_2	T_e, K	$T = 879,5 - 4,4687 \cdot 10^{+10} \cdot (e^{-x})$	879,5 $RaCl_2$–NaCl	0,7101	574,08
NaBr–MBr_2	X, мол. %	$\sqrt{x} = 7,74750 - 14,0995\lambda^2$	30,96 % $RaBr_2$	0,99999	$6,989 \cdot 10^{-7}$
NaBr–MBr_2	Te, K	$\sqrt{\frac{T}{Z_{щм}}} = 2,61049 + \frac{74,1221}{Z_{щзм}}$	1049 NaBr-$RaBr_2$	0,99999	$2,753 \cdot 10^{-6}$

Примечания: λ – относительный ионный радиус; $Z_{щм}$ – порядковый номер ЩМ; $Z_{щзм}$ – порядковый номер ЩЗМ; x – содержание (мол.%) второго компонента.

1.3.2. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ

Проследим изменение морфологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем M_1, M_2, $M_3||Г$ и $M||Г_1$, $Г_2$, $Г_3$ (где M_1, M_2, M_3 – катионы щелочных металлов, $Г_1$, $Г_2$, $Г_3$ – анионы галогенов) на примере галогенидных систем, которое позволяет провести прогноз в какой-либо неисследованной системе из этого ряда. При выборе анализируемого ряда систем следует отметить, что прогнозирование в рядах трехкомпонентных систем эффективно при различии в компонентном составе на один катион (анион) и при наличии подобия систем огранения.

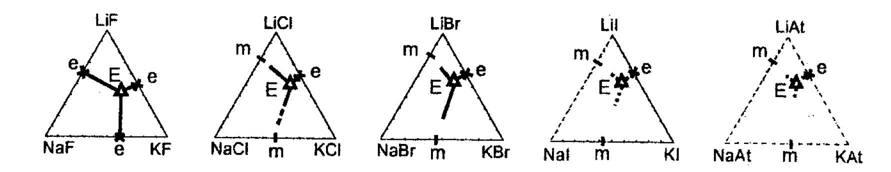
Рассмотрим ряды, различающиеся на один катион или анион. При различии на один анион возникают ряды Li, Na, K||F, Li, Na, K||Cl и далее по аналогии (рис. 1.16–1.19). Возможно построение рядов в системах, различающихся на один катион, например, ряды Li, Na, M||F, где M – K, Rb, Cs, Fr. Первая система ряда Li, Na, K||Г на рис. 1.16, и первая система ряда Li, Na, Rb||Г на рис. 1.17, представляют собой первые две системы ряда Li, Na, M||F. Таким образом, любая система принадлежит как горизонтальному, так и вертикальному ряду. Совпадение ликвидусов систем, возникающее как результат прогнозирования по горизонтальным и вертикальным рядам, повышает достоверность анализа.

На рис. 1.16 – 1.25 представлены ряды трехкомпонентных систем типа M_1, M_2, $M_3||Г$, где M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At..

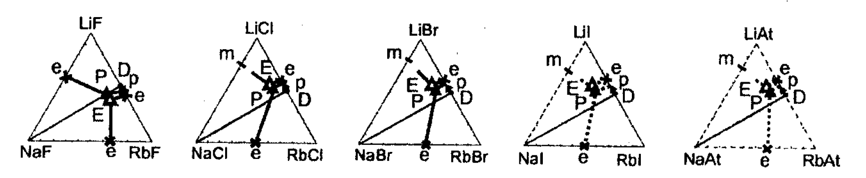
В рядах систем Li, Na, K||Г; Li, Na, Rb||Г; Li, Na, Cs||Г; (см. рис. 1.16 – 1.18) ряд иодидных систем не исследован (штриховые линии). Фторидные, хлоридные и бромидные системы в большей степени исследованы. Данные по ним известны в литературе [36]. По этим рядам проведен прогноз для иодидных систем и для систем с астатом. Системы ряда Li, Na, Fr||Г не изучены, но, с использованием данного прогноза по аналогичным рядам, получена предполагаемая картина морфологии ликвидусов для всех систем этого ряда (см. рис. 1.19).

В двухкомпонентных системах огранения Li, Na||Г и Na, K||Г (рис. 1.16) происходит переход от эвтектического типа взаимодействия к твердым растворам, причем поля твердых растворов увеличиваются, и уже в системе LiBr – NaBr – KBr образование эвтектики идет в ограниченной области вблизи двойной эвтектики LiBr–KBr. В иодидной системе LiI–KI высока вероятность образования НРТР, а если и будет наблюдаться эвтектический характер, то в очень ограниченной области вблизи эвтектики. Это хорошо согласуется с данными прогнозирования по параметру λ, согласно которому система находится в переходной области (см. рис. 1.2). В системах LiF – NaF – KF, LiCl – NaCl – KCl и LiBr – NaBr – KBr ряда Li, Na, K||Г (см. рис. 1.16) образуется тройная эвтектика, следовательно, в неисследованной системе (штриховые линии) LiI – NaI – KI также возможно образование эвтектики, однако необходимо учитывать, что возможность образования НРТР увеличивается от фтора к йоду. В системе LiAt – NaAt –KAt образование твердых растворов и отсутствие эвтектики прогнозируется с еще большей вероятностью.

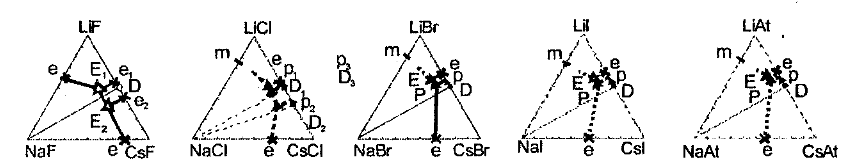
Характер морфологии ликвидусов в системах LiI – KI – RbI, LiAt – KAt – RbAt и LiI – KI – CsI, LiAt – KAt – CsAt ожидается аналогичным системам LiBr – KBr – RbBr и LiBr – KBr – CsBr (см. рис. 1.20, 1.21).



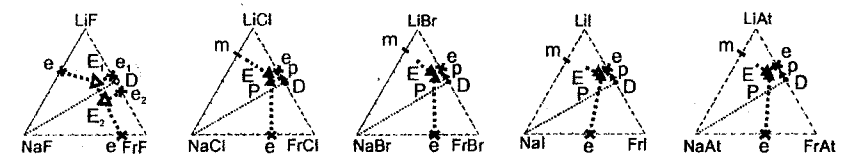
Р и с. 1.16. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, K||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



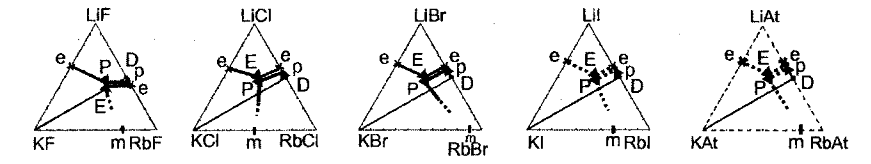
Р и с. 1.17. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, Rb||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



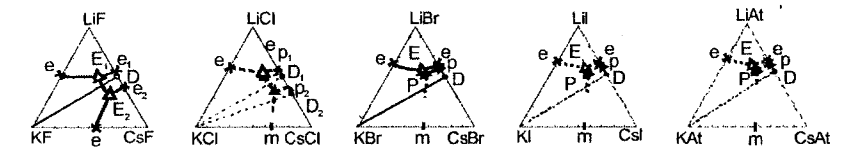
Р и с. 1.18. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



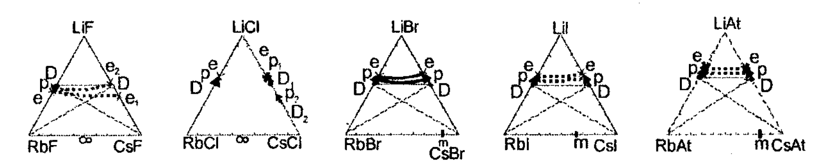
Р и с. 1.19. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, Fr||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



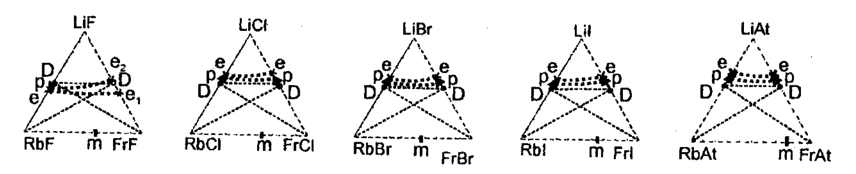
Р и с. 1.20. Ряд трехкомпонентных систем Li, K, Rb||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



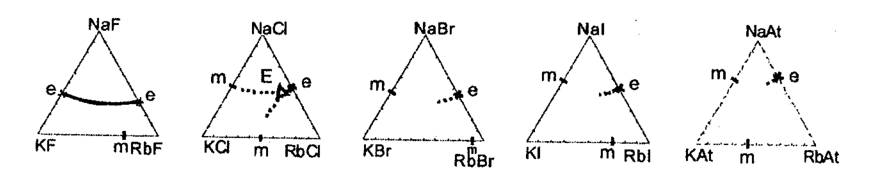
Р и с. 1.21. Ряд трехкомпонентных систем Li, K, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



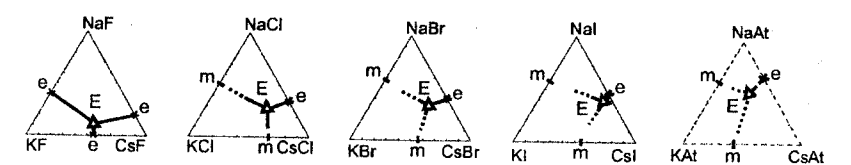
Р и с. 1.22. Ряд трехкомпонентных систем Li, Rb, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



Р и с. 1.23. Ряд трехкомпонентных систем Li, Rb, Fr||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



Р и с. 1.24. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Rb||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

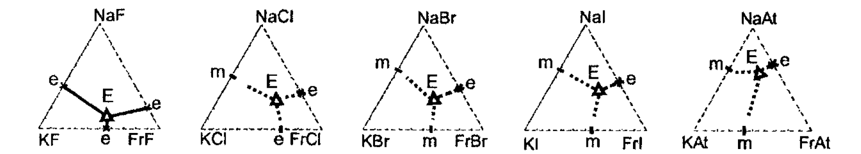


Р и с. 1.25. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

В трехкомпонентной системе LiI – RbI – CsI из ряда систем Li, Rb, Cs||Г (см. рис. 1.22) ограняющая система LiI – CsI не исследована. По морфологии систем Li, Cs||Г (Г – F, Cl, Br) предполагается, что система LiI – CsI – эвтектического типа с образованием соединения инконгруэнтного плавления LiI·CsI. В трехкомпонентной системе LiI – RbI – CsI ожидается образование поясных НРТР на основе RbI – CsI и соединений LiI·RbI – LiI·CsI, аналогично системе LiBr – RbBr – CsBr. Тот же тип взаимодействия прогнозируется и в системе LiAt – RbAt – CsAt.

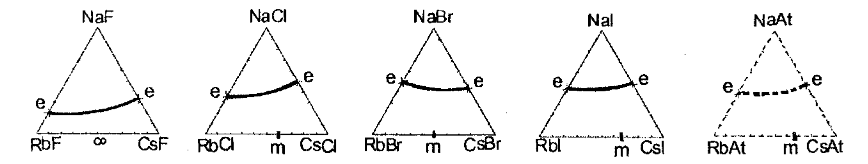
Сравнивая системы ряда Li, Rb, Cs||Г (см. рис. 1.22) с рядом Li, Rb, Fr||Г, также можно прогнозировать морфологии неизученных трехкомпонентных систем с участием в качестве катиона франция (см. рис. 1.23).

Прослеживая характер изменения морфологии ликвидусов в рядах систем Na, K, Rb||Г, Na, K, Cs||Г (см. рис. 1.24, 1.25), можно предположить, что в системах Na, K, Fr||Г (Г – F, Cl, Br, I, At) образуются тройные эвтектики (рис. 1.26).

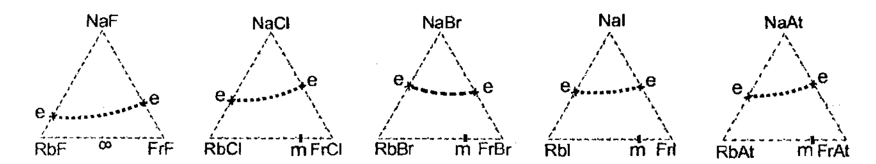


Р и с. 1.26. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Fr||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

В массиве систем Na, Rb, Cs||Г и Na, Rb, Fr||Г (см. рис. 1.27, 1.28) предполагается образование НРТР на основе галогенидов Rb и Fr и, как следствие, существование линии моновариантного равновесия во всей концентрационной области, т.е. образование НРТР $Rb_xM_{1-x}Г$ (M=Cs, Fr), находящихся в равновесии с NaГ.

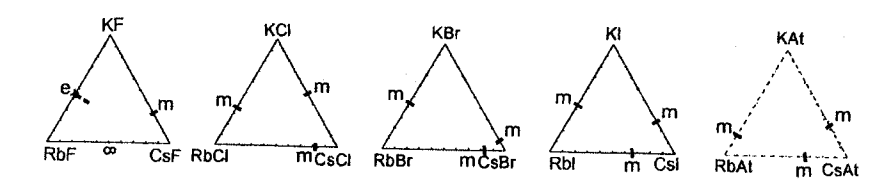


Р и с. 1.27. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

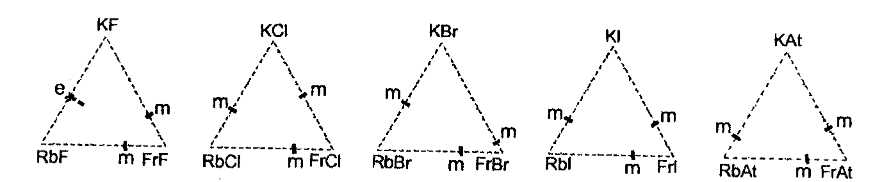


Р и с. 1.28. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, Fr||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

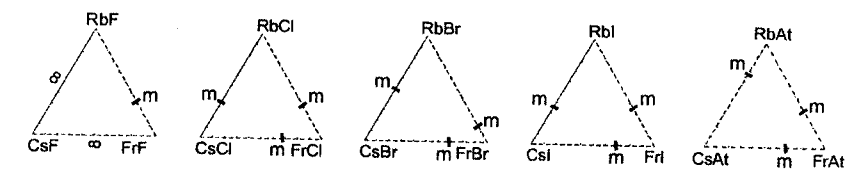
В системах K, Rb, Cs||Г; K, Rb, Fr||Г; Rb, Cs, Fr||Г системы с астатом и францием не исследованы, но можно предположить образование НРТР во всех неисследованных системах данных рядов (см. рис. 1.29–1.31).



Р и с. 1.29. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, Cs||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



Р и с. 1.30. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, Fr||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)



Р и с. 1.31. Ряд трехкомпонентных систем Rb, Cs, Fr ||Г (Г=F, Cl,Br, I, At)

Аналогично проведен анализ рядов трехкомпонентных систем типа M||F, Cl, Г (M – Li, Na, K, Rb, Cs; Г – Br, I, At). При изменении третьего компонента данные системы расположены в определенной последовательности и образуют ряды [42].

Экспериментальные данные по системам, содержащим соединения с астатом, отсутствуют, поэтому неизвестными являются элементы огранения трехкомпонентных систем, но по имеющимся сведениям о ближайших к ним двухкомпонентных системах, в частности с иодидами ЩМ, можно предположить характер физико-химического взаимодействия. Выше описана (см. 1.2) методика определения характера взаимодействия в двухкомпонентных системах с общим катионом с использованием ионных радиусов галогенов – фтора, хлора, брома и йода. Полученные результаты были распространены на системы с астатом, что позволило получить

прогноз для двухкомпонентных систем M||Г, At, (M – щелочной металл, Г – F, Cl, Br, I) и далее для трехкомпонентных систем M||F, Cl, At (рис. 1.32).

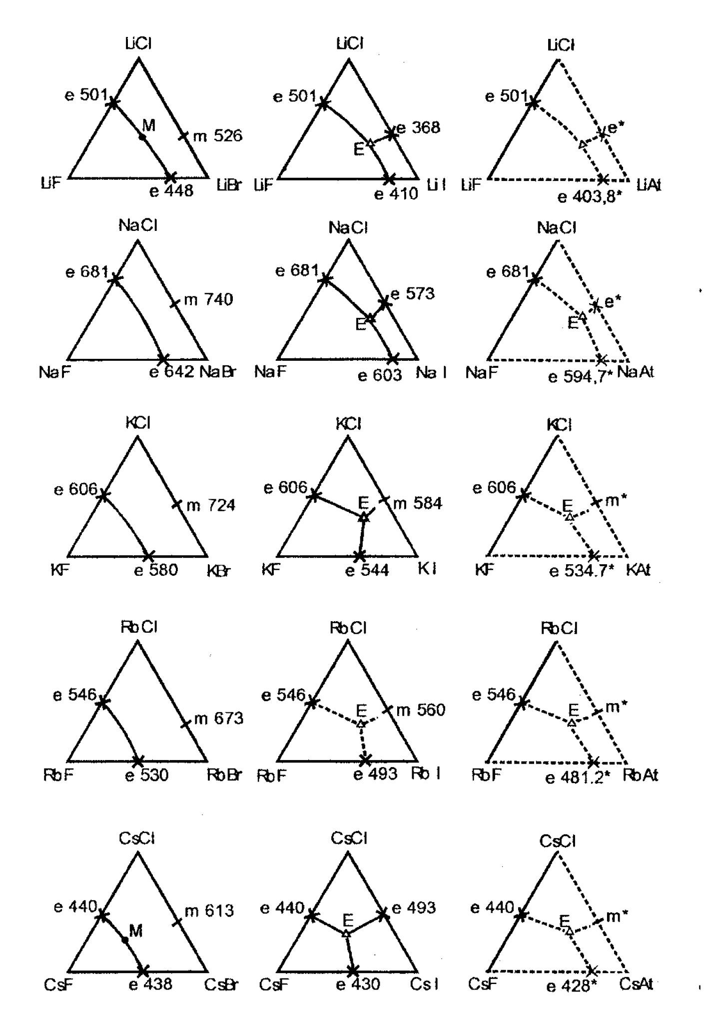


Рис. 1.32. Изменение формы ликвидуса трехкомпонентных систем M||F,Cl,Г, где M–Li, Na, K, Rb, Cs; Г–Br, I, At (штрихами выделены неисследованные системы; * – данные прогноза)

Таким образом, системы Li||F, Cl, I, Li||F, Cl, At, Na||F, Cl, I, Na||F, Cl, At, K||F, Cl, I, K||F, Cl, At, Rb||F, Cl, I, Rb||F, Cl, At, Cs||F, Cl, I, Cs||F, Cl, At относятся к системам эвтектического типа, а системы Li||F, Cl, Br, K||F, Cl, Br, Rb||F, Cl, Br, Cs||F, Cl, Br к системам с образованием твердых растворов.

1.3.3. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ

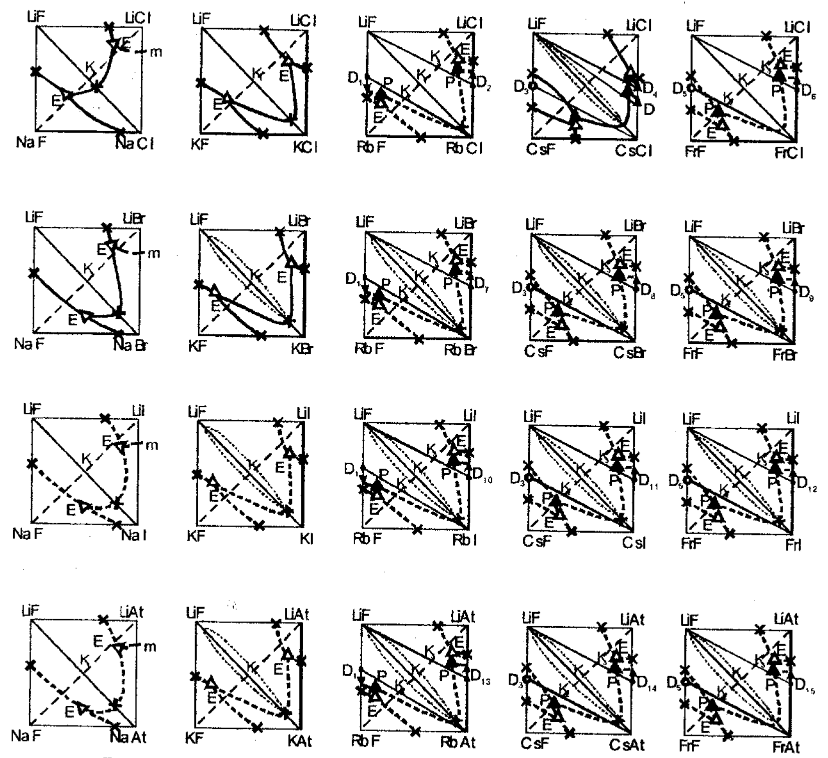
Проведен анализ ликвидусов в рядах трехкомпонентных взаимных систем M_1, M_2||$Г_1$, $Г_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Г= F, Cl, Br, I, At).

Ряды систем Li, M||$Г_1$, $Г_2$ характеризуются наличием соединений $LiMГ_2$ (ряда Li, M||Г), где M = Rb, Cs, Fr; Г = F, Cl, Br, I. Во взаимных системах, образующих ряды Li, M||F, Г (рис. 1.33), содержащие фторид лития и бромиды, иодиды, астатиды калия, рубидия и цезия, наблюдается явление расслаивания жидких фаз вдоль стабильной диагонали в большом концентрационном интервале. Во всех системах ряда стабильные диагонали LiF–MГ. Разбиение изученных систем однотипно, что еще раз подтверждает возможность проводить прогнозирование ликвидусов неизученных систем.

В рядах систем Na, M||F, Г (рис. 1.34) наблюдается качественно одинаковый характер взаимодействия – все системы, образующие горизонтальные и вертикальные ряды, эвтектического типа. В системах отсутствует комплексообразование и стабильной диагональю является NaF–MГ. В данном ряду все системы, включая системы с францием и астатом, отнесены к эвтектическому типу.

В горизонтальных рядах систем K, M||F, Г (рис. 1.35) происходит переход от систем с НРТР к системам эвтектического типа. В вертикальных рядах характер морфологии ликвидусов предполагается однотипным.

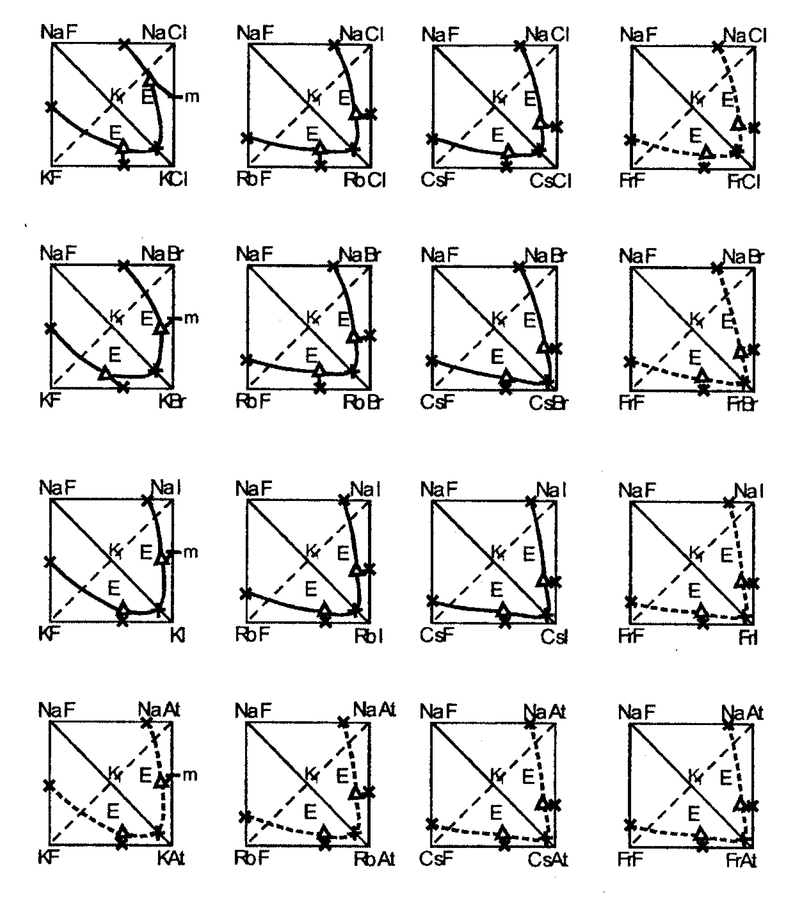
В горизонтальных рядах Rb, M||F, Г и Cs, M||F, Г количество систем уменьшается (см. рис. 1.36 и 1.37). По построению вертикальных рядов можно сделать вывод об образовании твердых растворов ($Rb_xCs_{1-x}Г$; $Rb_xFr_{1-x}Г$; $Cs_xFr_{1-x}Г$) во всех системах, образующих ряды.



Р и с. 1.33. Трехкомпонентные взаимные системы Li,M||F,Г

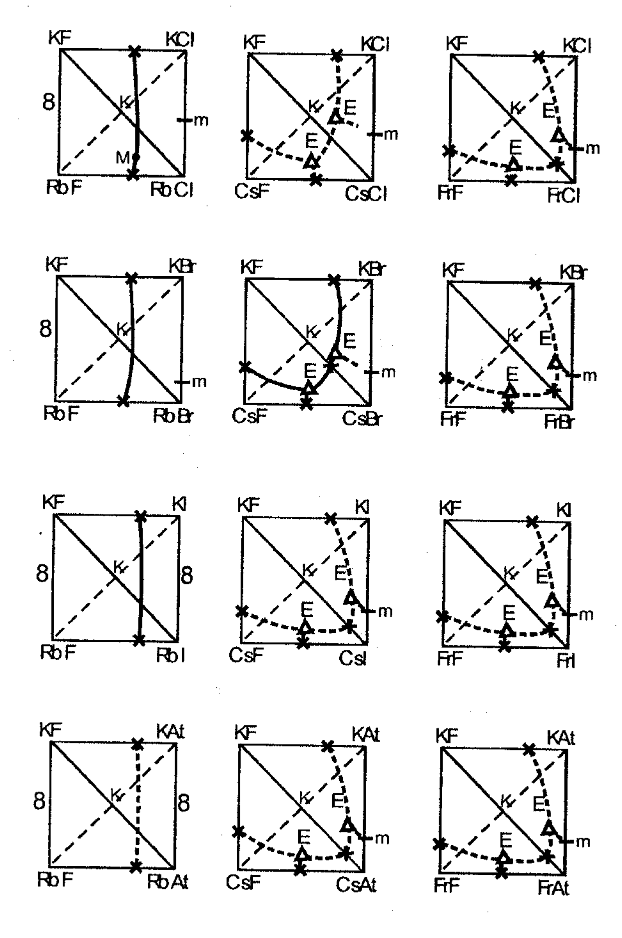
Морфология ликвидусов в рядах систем Li, M||Cl, Г (M – ЩМ, Г – Br, I, At) усложняется образованием соединений из хлоридов лития и цезия, а также присутствием полиморфных превращений. Эти факторы значительно усложняет ликвидусы систем, поэтому при анализе рядов эти системы не учитывали. В целом в рядах этих систем прослеживается закономерное изменение морфологии ликвидусов как в горизонтальных (исключение составляют системы с хлоридами лития и цезия), так и в вертикальных рядах (см. рис. 1.38).

Горизонтальные и вертикальные ряды систем Na, M||Cl, Г (см. рис. 1.39) обнаруживают закономерное изменение ликвидусов систем: в горизонтальных рядах обусловленное увеличением разницы поляризующего действия катионов, а в вертикальных рядах – уменьшением поляризуемости меняющегося аниона.

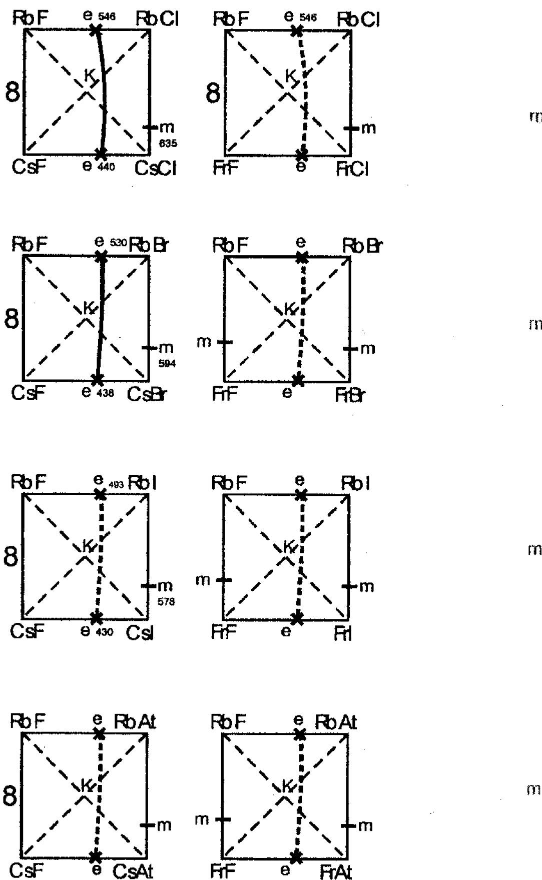


Р и с. 1.34. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||F, Г

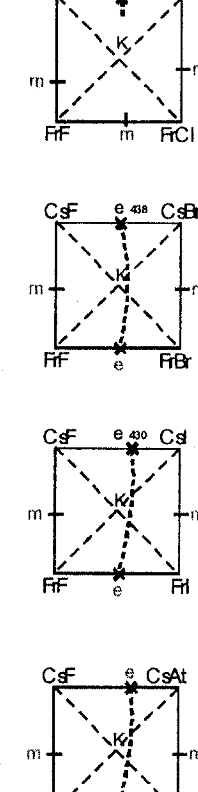
В горизонтальных рядах систем K, M||Cl, Г (рис. 1.40) ликвидусы аналогичны, в вертикальных рядах наблюдается переход от систем с полной взаимной растворимостью в твердом состоянии к системам с образованием НРТР KxM1-xГ (M – Rb, Cs, Fr, Г – Cl, I, At). Такая же картина наблюдается в вертикальных рядах систем Rb, M||Cl, Г (рис. 1.41). В системах ряда Cs, Fr||Cl, Г прогнозируется однотипный характер ликвидуса – полная взаимная растворимость компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 1.42).



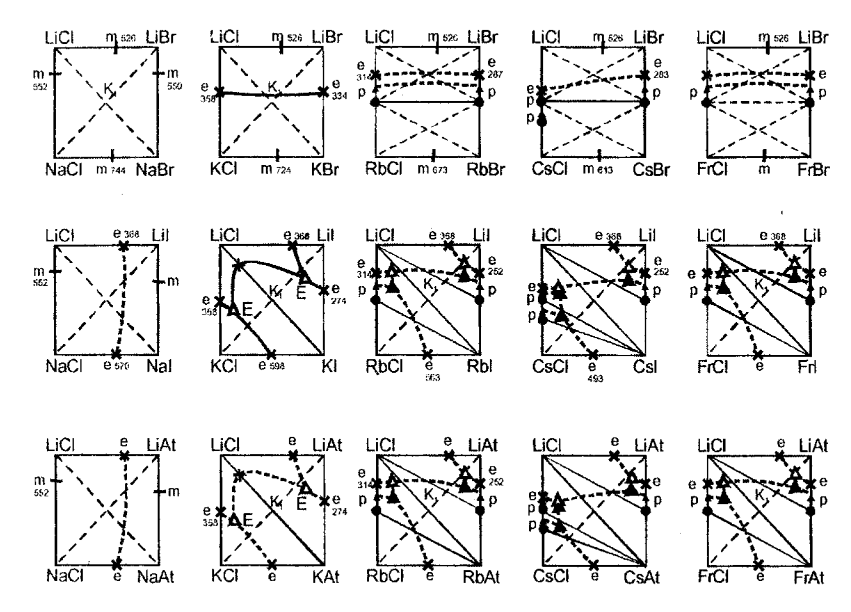
Р и с. 1.35. Трехкомпонентные взаимные системы K, M||F, Г



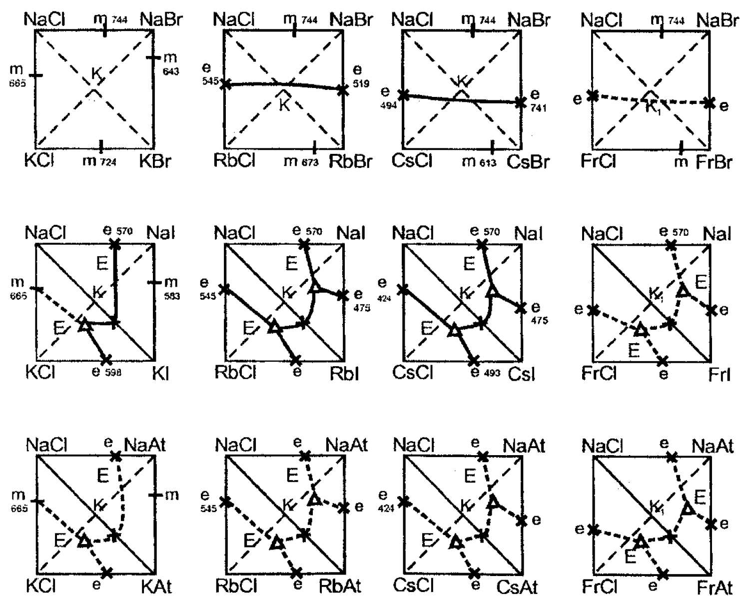
Р и с. 1.36. Трехкомпонентные взаимные системы Rb, M||F, Г



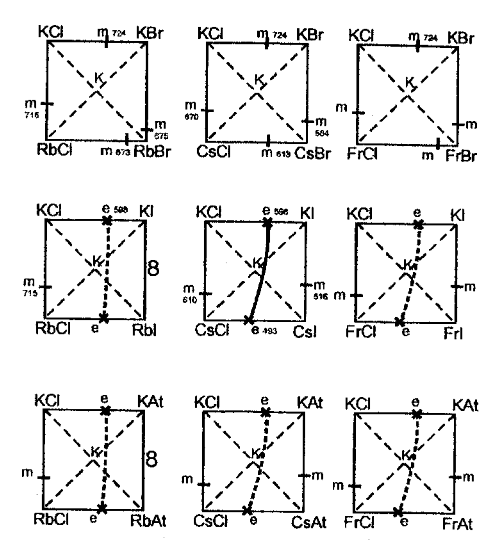
Р и с. 1.37. Трехкомпонентные взаимные системы Cs, M||F, Г



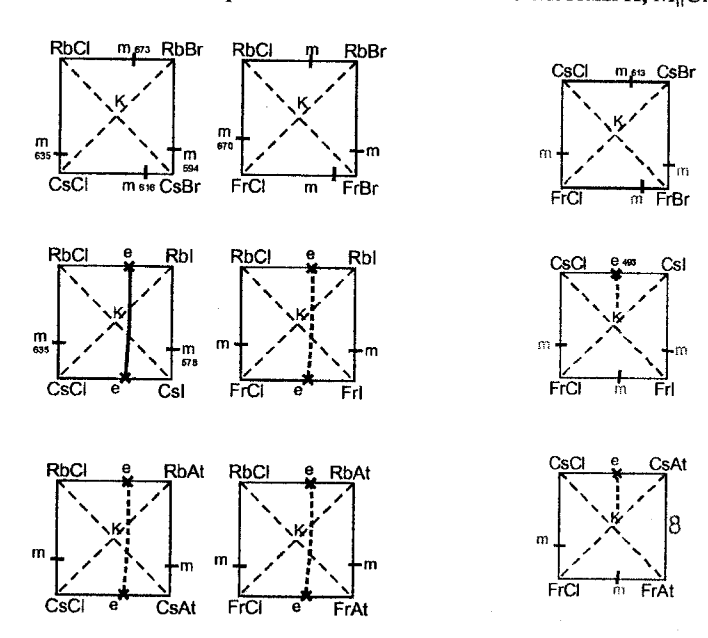
Р и с. 1.38. Трехкомпонентные взаимные системы Li, M||Cl, Г



Р и с. 1.39. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||Cl, Г



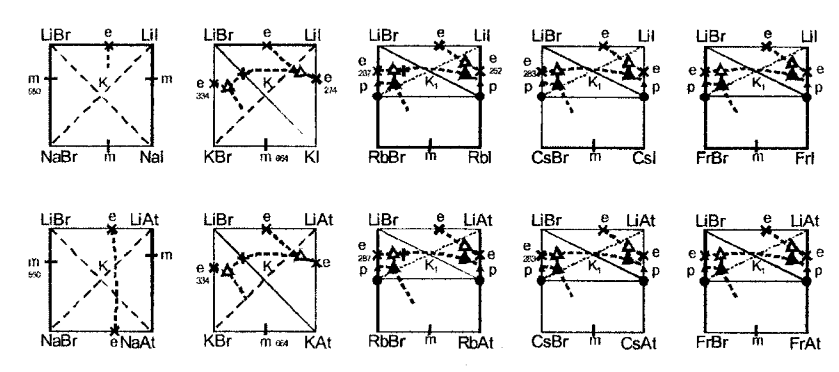
Р и с. 1.40. Трехкомпонентные взаимные системы K, M||Cl, Г



Р и с. 1.41. Трехкомпонентные взаимные системы Rb, M||Cl, Г

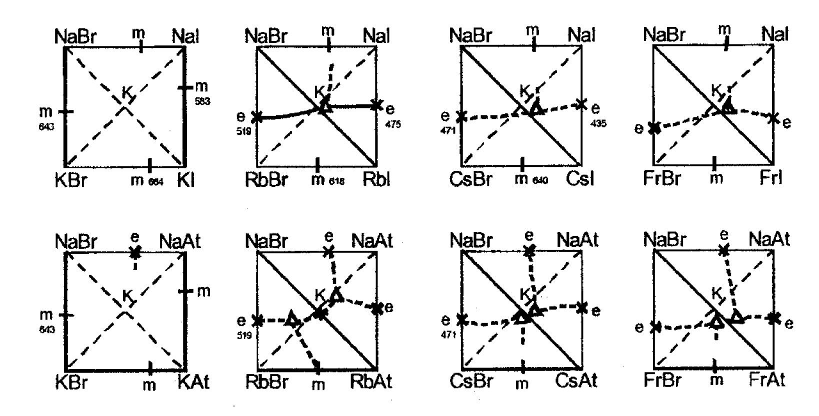
Р и с. 1.42. Трехкомпонентные взаимные системы Cs, M||Cl, Г

Трехкомпонентные взаимные системы рядов Li, M||Br, I и Li, M||Br, At (рис. 1.43) характеризуются образованием НРТР между бромидами и иодидами K, Rb, Cs, Fr, а также прогнозируемыми НРТР между астатидами этих металлов. В этих же системах наблюдается и прогнозируется образование соединений между бромидами лития и бромидами рубидия, цезия и франция состава $LiM\Gamma_2$. Прогнозируется образование НРТР между парами соединений бромидов и иодидов $LiRbBr_2$–$LiRbI_2$, $LiCsBr_2$–$LiCsI_2$, $LiFrBr_2$–$LiFrI_2$, а также между аналогичными соединениями бромидов и астатидов. При образовании НРТР между этими соединениями система разбивается на симплексы, один из которых будет характеризоваться образованием НРТР с участием пар солей и соответствующих им пар соединений. Так, системе Li, Rb||Br, I будет наблюдаться наличие симплекса RbBr–RbI–$LiRbBr_2$–$LiRbI_2$ и симплекса $LiRbBr_2$–$LiRbI_2$–LiBr–LiI, который в свою очередь представляется квадратом составов и разбивается аналогично тройным взаимным системам без соединений, т.е. тип разбиения диагональный. Предполагается разбиение данного комплекса на два симплекса LiBr–$LiRbI_2$–$LiRbBr_2$ и LiBr–LiI–$LiRbI_2$, также как и других систем в рассматриваемых рядах (рис. 1.43).



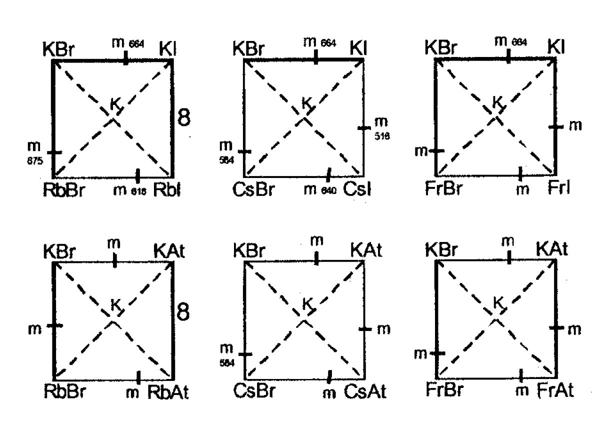
Р и с. 1.43. Трехкомпонентные взаимные системы Li, M||Br, Г

В рядах систем Na, M||Br, Г (M – K, Rb, Cs, Fr; Г – I, At) прогнозируется переход от систем с НРТР к системам с образованием эвтектики (рис. 1.44).

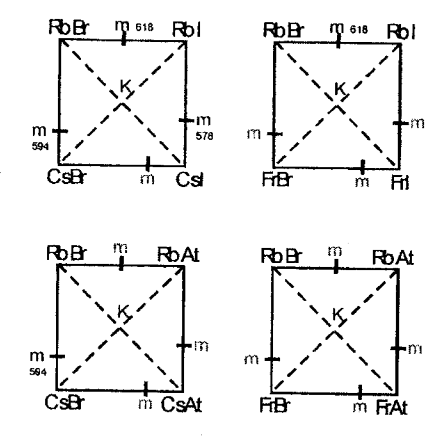


Р и с. 1.44. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||Br, Г

Ожидается, что в ряду с иодидами тенденции к образованию эвтектики должны быть более значительны вследствие большего различия в ионных радиусах бромид– и астатид-ионов. Предполагаемый характер ликвидусов систем K, M||Br, Г и Rb, M||Br, Г – образование НРТР, что отражено на рис. 1.45 и рис. 1.46.



Р и с. 1.45. Трехкомпонентные взаимные системы K, M||Br, Г



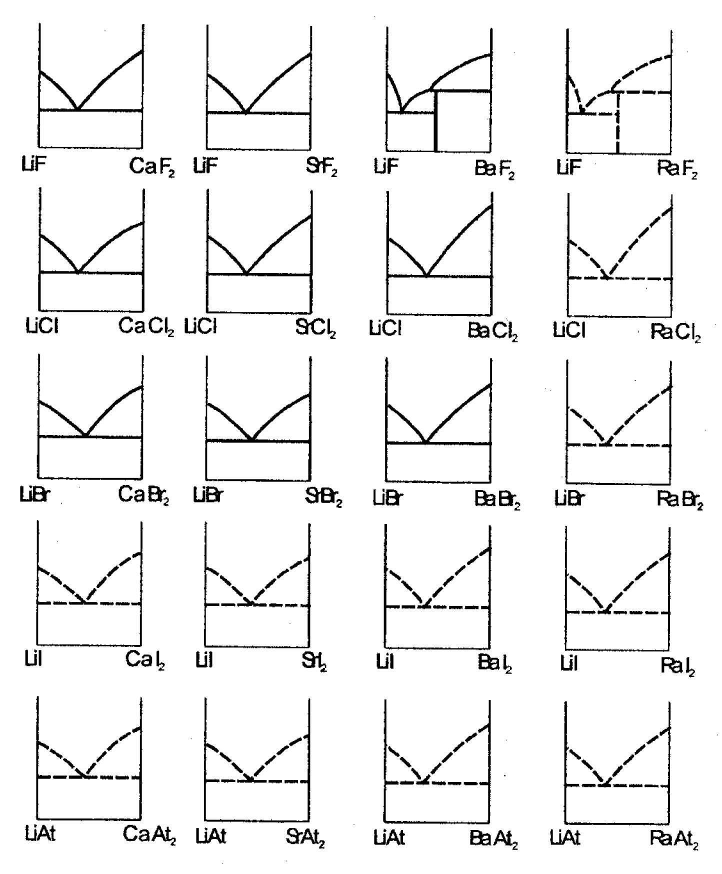
Р и с. 1.46. Трехкомпонентные взаимные системы Rb,M// Br,Г

1.3.4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

Рассмотрим ряды двухкомпонентных систем Li, M^{II} ||Г, где Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra (рис. 1.47). На рисунке неисследованные системы обозначены штрихами. Данные по исследованным системам взяты из [39, 51, 52].

Как видно, в системах Li, Ca||F и Li, Sr||F образуется эвтектика, в системе Li, Ba||F – соединение $LiBaF_3$ инконгруэнтного плавления, а система Li, Ra||F не исследована. Исходя из морфологии ликвидусов систем данного ряда, в системе Li, Ra||F предполагается образование одной эвтектической и одной перитектической точек.

В ряду систем Li, M^{II}||Cl (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra) все системы, кроме Li, Ra||Cl, исследованы, и в них образуется эвтектика. По аналогии с исследованными системами в системе Li, Ra||Cl предполагается образование эвтектики (см. рис. 1.47). Аналогично, прослеживая изменение морфологии ликвидусов в ряду систем Li, M^{II}||Br (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra), прогнозируется образование эвтектики в неисследованной системе Li, Ra||Br (рис. 1.47). По системе Li, Sr||Br имеется несколько исследований, в которых указывается на образование соединения $LiSrBr_3$. При построении рядов систем как в горизонтальном, так и в вертикальном ряду более подходящей является система эвтектического типа, которая также имеется среди представленных в литературе исследований. Однако, по мнению авторов, целесообразно провести повторное исследование, так как не только размер ионов влияет на формирование ликвидуса систем, хотя в большинстве случаев он играет решающую роль.



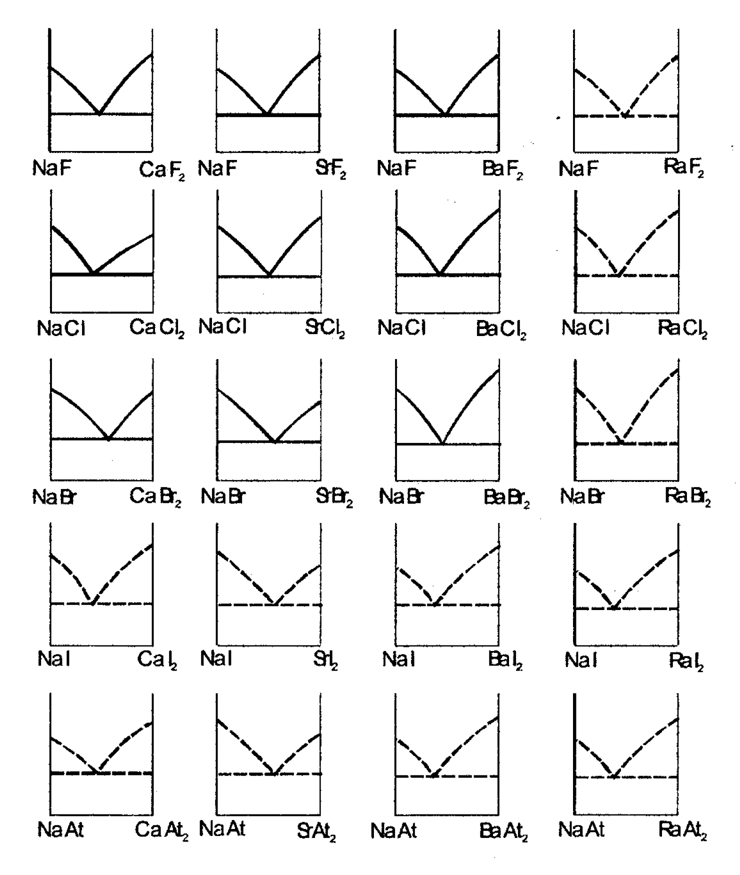
Р и с. 1.47. Ряды двухкомпонентных систем Li, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

Помимо горизонтальных рядов, которые образованы изменением второго катиона, в рассматриваемых системах можно выделить вертикальные ряды, образующиеся с изменением аниона: Li, Ca||Г; Li, Sr||Г; Li, Ba||Г; Li, Ra||Г (Г – F, Cl, Br, I, At). В таких рядах также прослеживается закономерное изменение морфологии ликвидусов систем, и также возможно прогнозирование неисследованных систем.

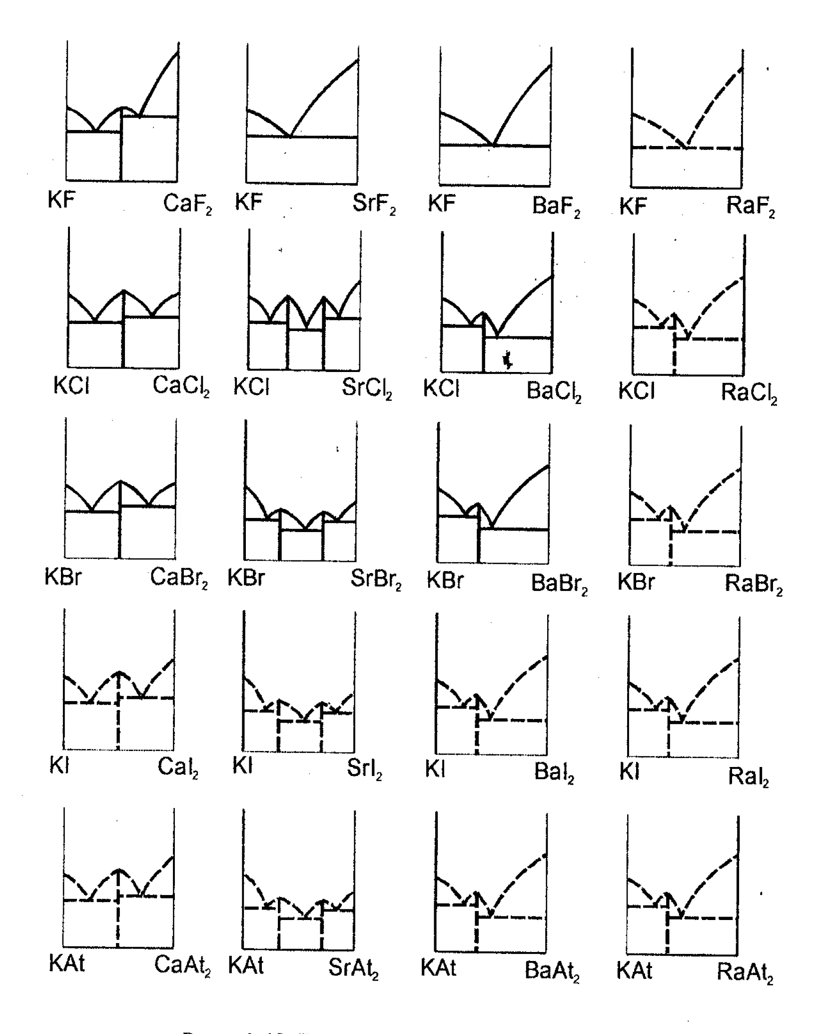
Рассмотрим ряды систем Li, M^{II}||I и Li, M^{II}||At (рис. 1.47). Все системы данных рядов не исследованы, но исходя из изменения морфологии ликвидусов вертикальных рядов систем Li, Ca||Г; Li, Sr||Г; Li, Ba||Г; Li, Ra||Г (Г – F, Cl, Br, I, At), в системах Li, M^{II}||I и Li, M^{II}||At предполагается образование эвтектик.

На рис. 1.48 представлены ряды двухкомпонентных систем Na, M^{II}||Г, где Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra, неисследованные системы обозначены штрихом. Как видно из рис. 1.47 во всех исследованных системах наблюдается образование эвтектик. По данным [55-57] двойные соединения в системах этих рядов не образуются, таким образом, неисследованные системы Na, Ra||Г; Na, M^{II}||I; Na, M^{II}||At по данным прогноза отнесены к эвтектическому типу (см. рис. 1.48).

На рис. 1.49 представлены ряды двухкомпонентных систем K, M^{II}||Г, где Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra. Системы K, Ra||Г; K, M^{II}||I; K, M^{II}||At не изучены. Прослеживая изменение морфологии ликвидусов систем, можно предположить, что в системе K, Ra||F образуется эвтектика. В системах K, Ra||Cl; K, Ra||Br; K, Ra||I; K, Ra||At предполагается образование одного соединения конгруэнтного плавления $K_2RaГ_4$ (Г – Cl, Br, I, At). В системах K, Ca||I; K, Ca||At прогнозируется образование соединений конгруэнтного плавления $KCaI_3$ и $KCaAt_3$. В системах K, Sr||I и K, Sr||At предполагается образование двух соединений конгруэнтного плавления K_2SrI_4, KSr_2I_5 и K_2SrAt_4, KSr_2At_5 соответственно. В системах K, Ba||I и K, Ba||At, по данным прогноза, образуются соединения конгруэнтного плавления K_2BaI_4 и K_2BaAt_4.

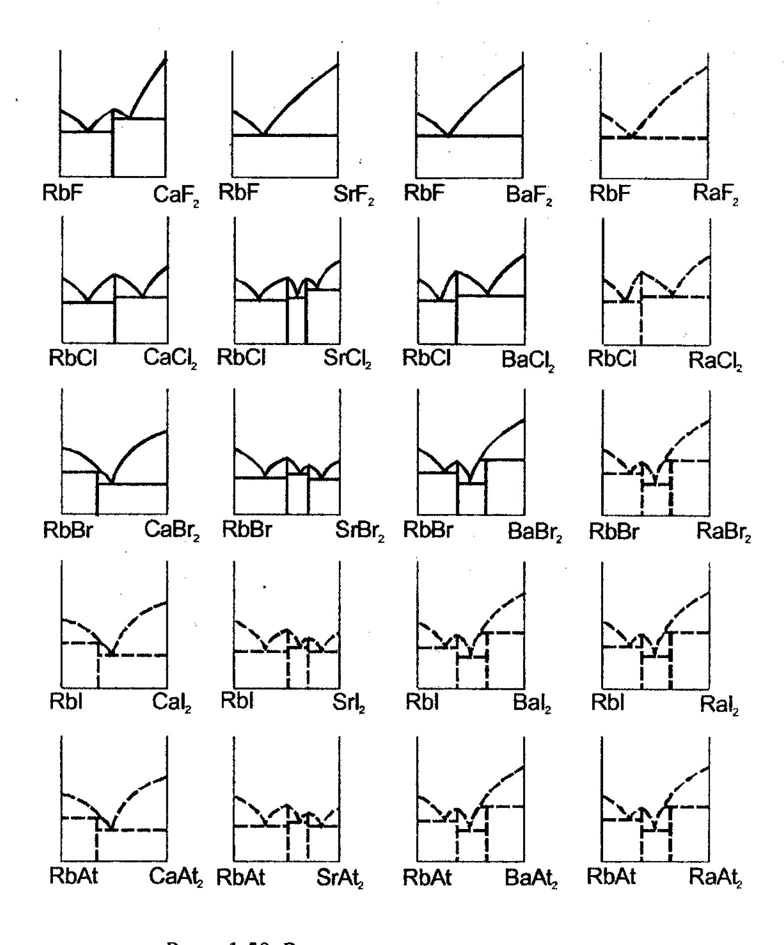


Р и с. 1.48. Ряды двухкомпонентных систем Na, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

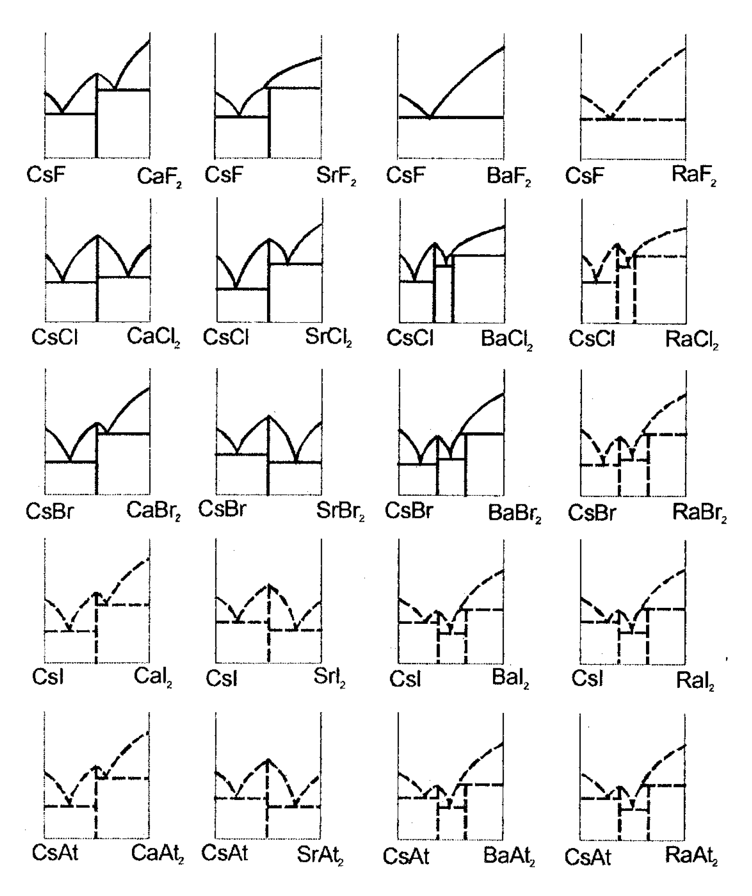


Р и с. 1.49. Ряды двухкомпонентных систем
K, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

Аналогично проведен прогноз морфологии ликвидусов неисследованных систем рядов Rb, M^{II}||Г и Cs, M^{II}||Г. Результаты прогноза неисследованных систем показаны штриховыми линиями на рис. 1.50 и 1.51.



Р и с. 1.50. Ряды двухкомпонентных систем
Rb, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

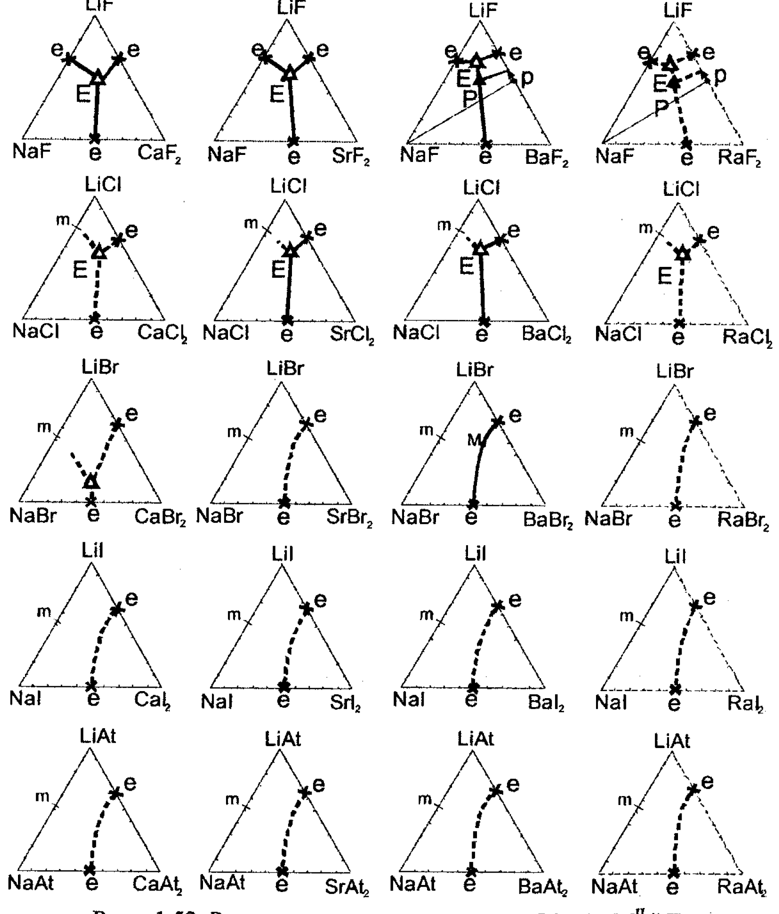


Р и с. 1.51. Ряды двухкомпонентных систем
Cs, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

1.3.5. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

При построении рядов систем M_1, M_2, M_3||Г (M_1, M_2 – ЩМ; M_3 – ЩЗМ; Г – галоген), различающихся на один катион, возникает горизонтальный ряд из систем Li, Na, Ca||F; Li, Na,Sr||F и далее (рис. 1.52). В этом ряду прогнозирование несколько затрудняется в связи с образованием соединения $LiBaF_3$ в системе Li, Ba||F, ограняющей трехкомпонентную систему Li, Na, Ba||F. Но возможно предположить, что в системе Li, Na, Ra||F будет образовываться одна перитектическая

системе Li, Na, Ra||F будет образовываться одна перитектическая и одна эвтектическая точки. Аналогично образуется второй горизонтальный ряд – хлоридный. Следует отметить, что прогнозирование эффективнее, если системы огранения ряда однотипные, как, например, в ряду трехкомпонентных систем Li, Na, M^{II}||Cl (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra). В этом ряду все исследованные системы эвтектического типа, и вероятность того, что неисследованная система Li, Na, Ra||Cl будет также эвтектической очень высока.



Р и с. 1.52. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, M^{II} || Г
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

При анализе рядов систем Li, Na, Ca||Г следует учитывать тенденцию перехода от систем эвтектического типа к твердым растворам в двухкомпонентных системах Li, Na||Г, что обуславливает аналогичный переход в трехкомпонентных системах. Анализ вертикальных рядов массива систем (рис. 1.52) возможен для ряда Li, Na, Ba||Г, где изучены три системы ряда, причем в системе Li, Na, Ba||Br наблюдается образование НРТР. В ряду Li, Na, M||Br прогнозируется образование НРТР на основе бромидов лития и натрия (рис. 1.52). В рядах Li, Na, M||I и Li, Na, M||At также ожидается образование НРТР на основе иодидов и астатидов лития и натрия соответственно (рис. 1.52).

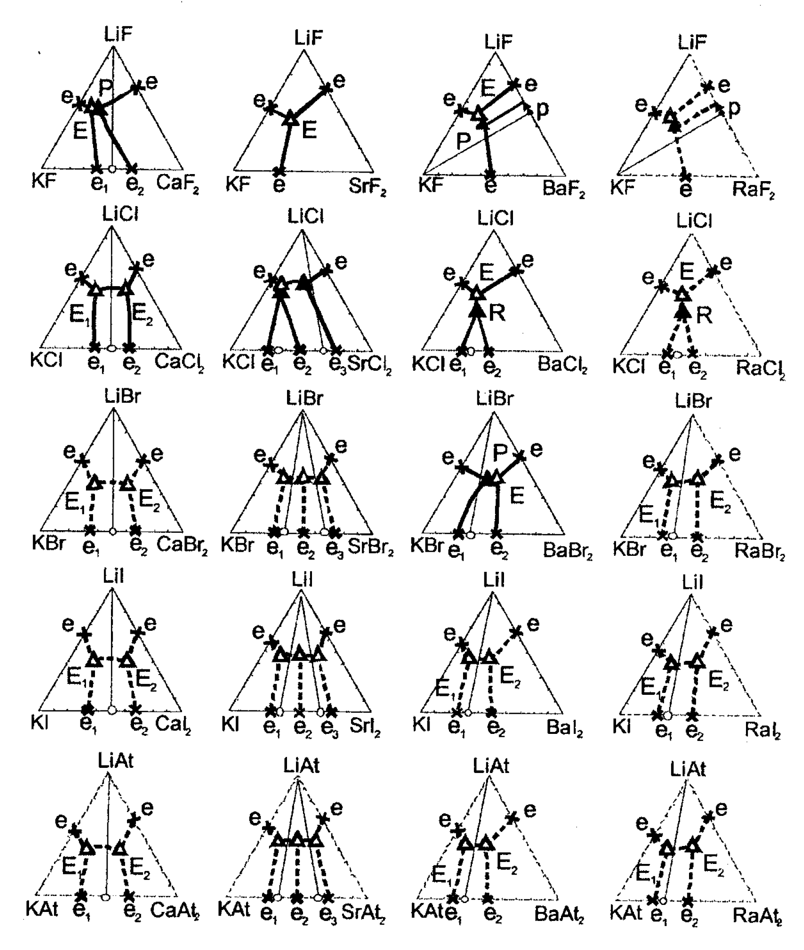
Следует отметить, что данные по неисследованным двухкомпонентным системам, ограняющим трехкомпонентные системы, нанесены в соответствии с прогнозом, проведенным выше.

При рассмотрении массива систем следует выбирать ряды с минимальными различиями в системах огранения. Например, анализируя ряды Li,K,M^{II}||Г, наиболее достоверный прогноз ликвидусов систем можно получить, рассматривая вертикальные ряды Li, K, Ca||Г; Li, K, Sr||Г; Li, K, Ba||Г; Li, K, Ra||Г (рис. 1.53).

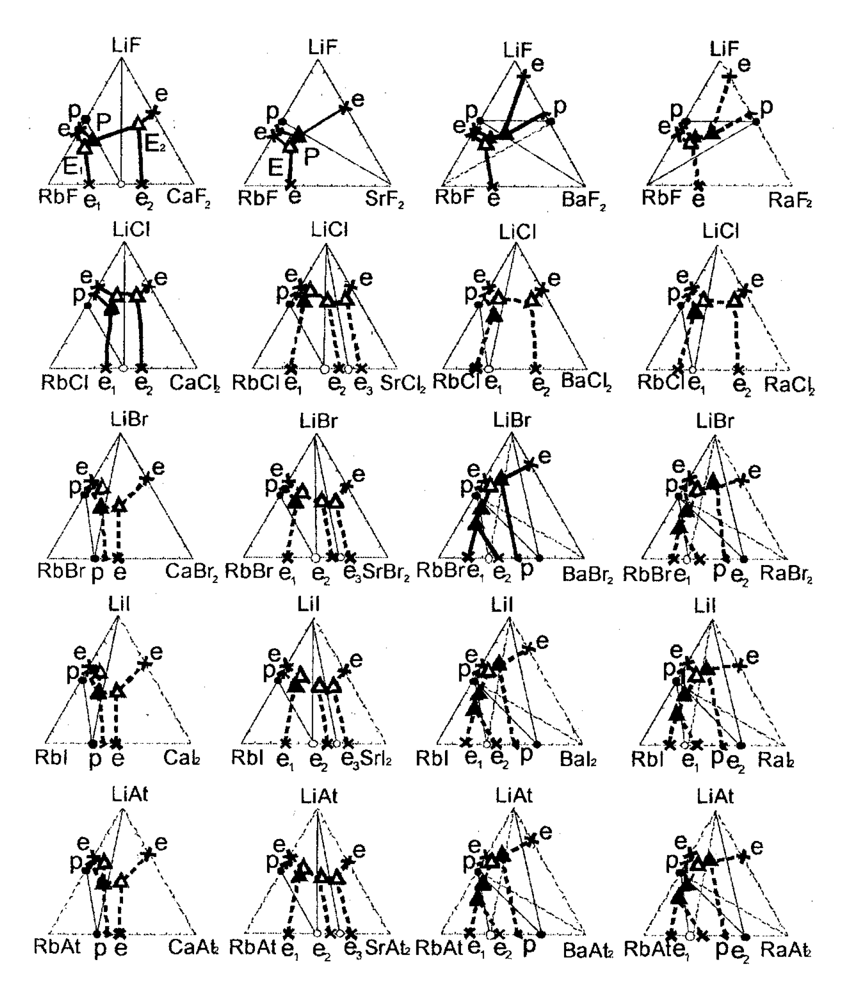
Все системы ряда Li, K, M^{II}||F исследованы, кроме системы Li, K, Ra||F (рис. 1.53). В ней ожидается наличие одной эвтектической и одной перитектической точки, так как в ограняющей двухкомпонентной системе Li, Ra||F прогнозируется соединение инконгруэнтного плавления (рис. 1.53). В остальных неисследованных системах на рис. 1.53 представлен один из возможных вариантов ликвидуса. Так, например, в системе Li, K, Ra||Cl можно предположить, что соединение K_2RaCl_4 будет выклиниваться. Этот вариант ликвидуса представлен на рис. 1.53. В системе Li, K, Ra||Br возможно либо образование перитектической и эвтектической точек, либо точки выклинивания и эвтектики, на рис. 1.53 предложен вариант с разбиением на два симплекса и образованием двух эвтектик.

В горизонтальном ряду Li, Rb, M^{II}||F системы Li, Rb, Ca||F; Li, Rb, Sr||F; Li, Rb, Ba||F исследованы (рис. 1.54). Предполагается,

что ликвидус неисследованной системы Li, Rb, Ra||F аналогичен морфологии ликвидуса системы Li, Rb, Ba||F. В горизонтальном ряду Li, Rb, M^{II}||Cl исследована только одна система Li, Rb, Ca||Cl (рис. 1.54).



Р и с. 1.53. Ряд трехкомпонентных систем
Li, K, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.54. Ряд трехкомпонентных систем Li, Rb, M^{II} || Г
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

В системе Li, Rb, Sr||Cl в элементах огранения присутствуют три соединения: инкогруэнтного плавления $LiRbCl_2$, конгруэнтного плавления $RbSrCl_3$ и $RbSr_2Cl_5$. Данная система разбивается на четыре симплекса, и в ней прогнозируется образование одной перитектической и трех эвтектических точек (рис. 1.54). Наличие двух соединений в элементах огранения системы Li, Rb, Ba||Cl (инкогруэнтного плавления

$LiRbCl_2$, конгруэнтного плавления Rb_2BaCl_4) разбивает систему на три симплекса. В ней прогнозируется образование одной перитектической и двух эвтектических точек (рис. 1.54). Ликвидус системы Li, Rb, Ra||Cl прогнозируется аналогично системе Li, Rb, Ba||Cl (рис. 1.54). В бромидном ряду исследована только одна система Li, Rb, Ba||Br. Предполагается, что в неисследованных системах Li, Rb, Ra||Br, а также Li, Rb, Ba||I(At), Li, Rb, Ra||I(At) ликвидусы сходные с системой Li, Rb, Ba||Br (рис. 1.54).

По данным литературы в системе Li, Cs, Ca||F образуются три эвтектики, в системе Li, Cs, Sr||F – одна эвтектика и две перитектики (рис. 1.55). В неисследованных системах Li, Cs, Ba||F и Li, Cs, Ra||F однозначный прогноз ликвидуса невозможен, один из вариантов ликвидуса данных систем представлен на рис. 1.55. Прогноз в горизонтальном ряду систем Li, Cs, M^{II}||Cl усложняется изменением характера ликвидуса в двухкомпонентных ограняющих системах. Системы Li, Cs, Ca||Cl и Li, Cs, Sr||Cl по ликвидусам ограняющих двухкомпонентных систем сходны. Это дает возможность предположить, что ликвидусы данных трехкомпонентных систем будут также сходны (рис. 1.55). Следующая в горизонтальном ряду система Li, Cs, Ba||Cl имеет четыре соединения в элементах огранения. Таким образом, можно предположить, что в ней одно соединение Cs_2BaCl_4 выклинивается, как и в исследованной системе Li, Cs, Ba||Br, где выклинивается соединение Cs_2BaBr_4 (рис. 1.55). Такой же вариант ликвидуса представлен в системе Li, Cs, Ra||Cl на рис. 1.55. В системах Li, Cs, Ba||I и Li, Cs, Ra||I предложен вариант ликвидуса с выклиниванием соединения $Cs_2Ba(Ra)I_4$, а в системах Li, Cs, Ba||At и Li, Cs, Ra||At вариант ликвидуса с участием соединений $Cs_2Ba(Ra)At_4$ в разбиении треугольника (остова) состава (рис. 1.55).

На рис. 1.56 представлены ряды трехкомпонентных систем Na, K, M^{II}||Г. В горизонтальном ряду Na, K, M^{II}||F первая система Na, K, Ca||F разбивается на два симплекса. В ней образуются две эвтектики. В элементах огранения трехкомпонентных систем

Na, K, Sr||F и Na, K, Ba||F соединения отсутствуют. Поэтому в них образуется одна эвтектика. Вероятность того, что система Na, K, Ra||F будет также эвтектической, высока (рис. 1.56). В горизонтальном ряду Na, K, M^{II}||Cl все системы, кроме Na, K, Ra||Cl исследованы.

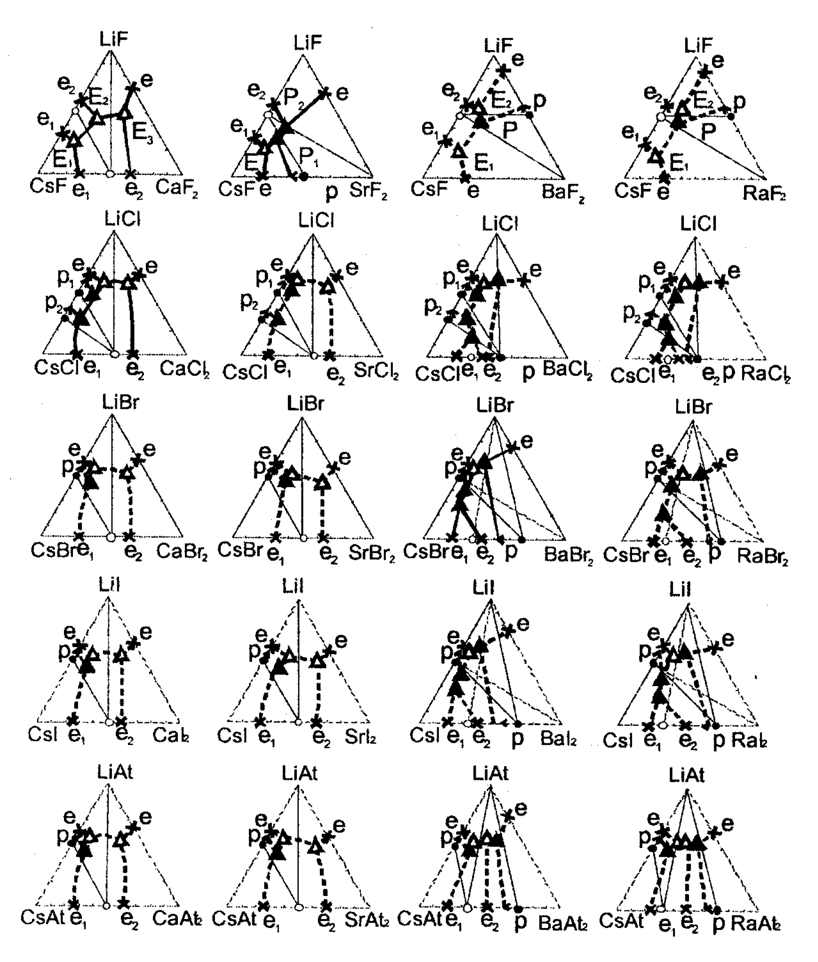
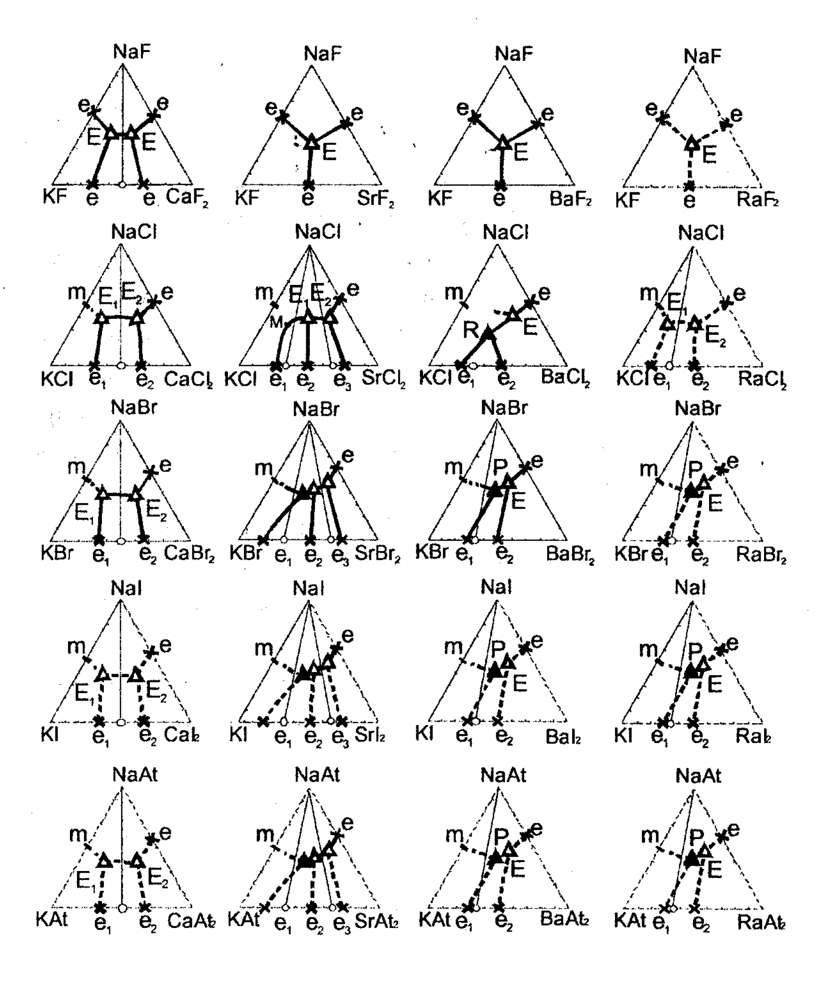


Рис. 1.55. Ряд трехкомпонентных систем Li, Cs, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

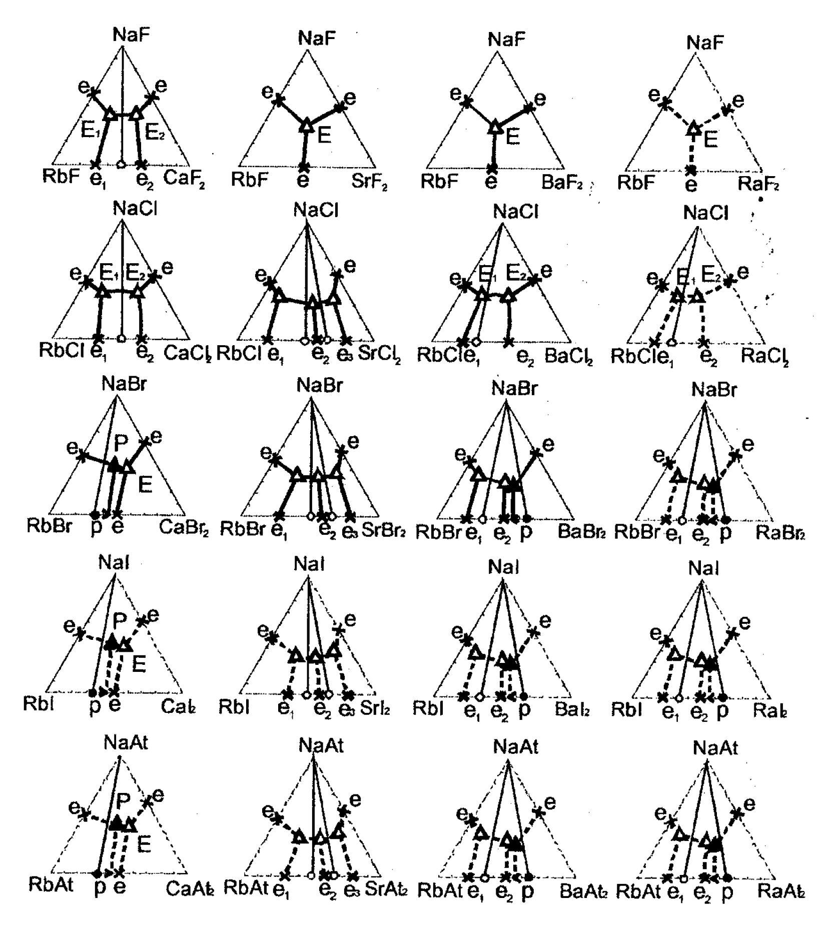
Один из вариантов ликвидуса системы Na, K, Ra||Cl представлен на рис. 1.56, но возможно, что в этой системе будет иметь место выклинивание соединения K_2RaCl_4, аналогично системе Na, K, Ba||Cl. Рассматривая вертикальный ряд Na, K, Ca||Г, можно отметить, что первые три исследованные системы эвтектического типа. Это позволяет провести прогноз ликвидусов неисследованных систем Na, K, Ca||I и Na, K, Ca||At, которые также отнесены к эвтектическому типу (рис. 1.56). В системах Na, K, Sr||I и Na, K, Sr||At присутствуют соединения конгруэнтного плавления $K_2SrI(At)_4$ и $KSr_2I(At)_5$, которые разбивают системы на три симплекса (рис. 1.56). По аналогии с исследованной системой Na, K, Sr||Br в этих системах ожидается также образование одной перитектической и двух эвтектических точек (рис. 1.56). В системах Na, K, Ra||Br; Na, K, Ba||I(At) и Na, K, Ra||I (At) прогнозируется образование одной перитектической и одной эвтектической точек (рис. 1.56).

В горизонтальном ряду Na, Rb, M^{II}||F ликвидус систем однотипен, за исключением системы Na, Rb, Ca||F, где присутствует соединение конгруэнтного плавления $RbCaF_3$. В неисследованной системе Na, Rb, Ra||F в элементах огранения соединения отсутствуют, в ней прогнозируется образование эвтектики (рис. 1.57). Для прогнозирования ликвидусов неисследованных систем Na, Rb, Sr||I (At) удобно рассматривать вертикальный ряд систем Na, Rb, Sr||Г, так как начиная со второй системы в этом ряду элементы огранения и характер разбиения систем сходны (рис. 1.57). Аналогично проведен прогноз ликвидусов остальных неисследованных систем (рис. 1.57).

В системе Na, Cs, Ca||F соединение конгруэнтного плавления $CsCaF_3$ переходит в инконгруэнтное, что приводит к образованию в трехкомпонентной системе перитектической и эвтектической точек (рис. 1.58). В следующей системе Na, Cs, Ca||Cl вертикального ряда Na, Cs, Ca||Г образуется две эвтектики, прогнозируемый ликвидус неисследованных систем данного ряда предлагается сходный, т.е. с образованием двух эвтектик (рис. 1.58).

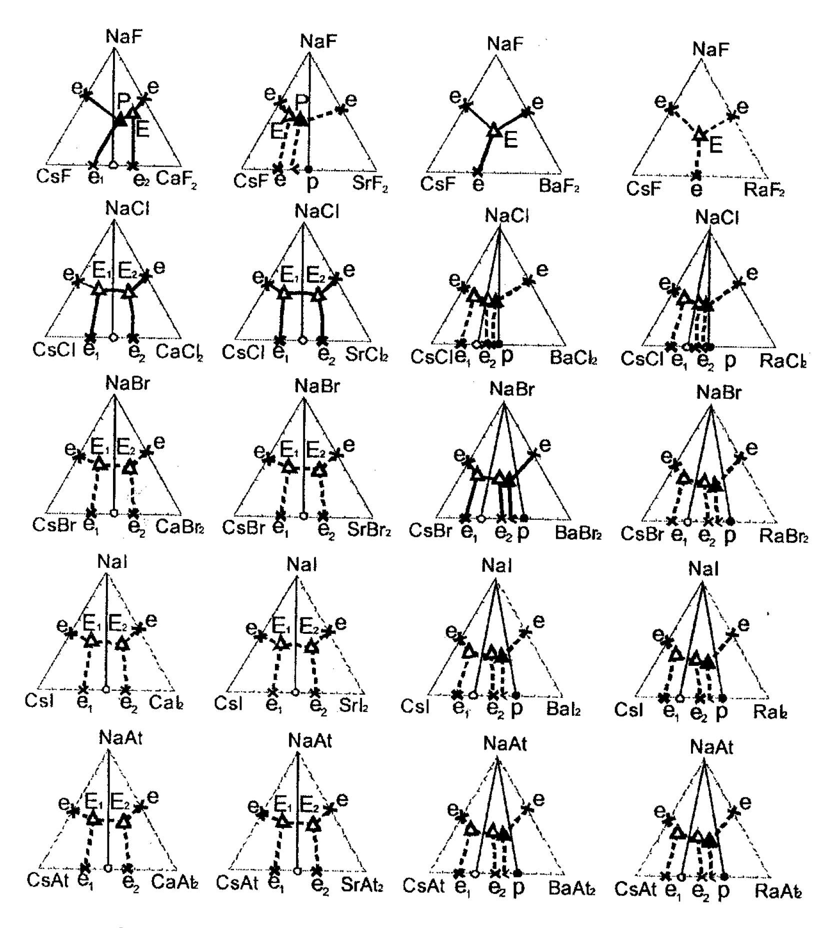


Р и с. 1.56. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)



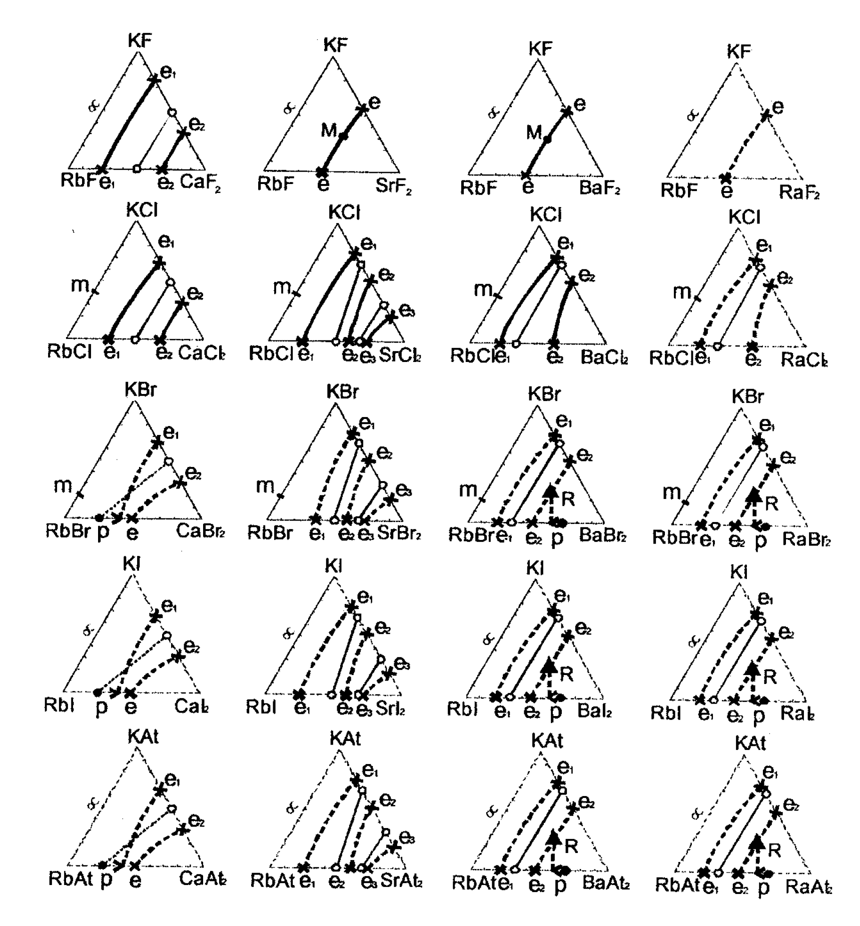
Р и с. 1.57. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

В вертикальном ряду Na, Cs, Sr||Г наблюдается аналогичная картина. Все системы вертикальных рядов Na, Cs, Ba||Г и Na, Cs, Ra||Г, кроме систем Na, Cs, Ba(Ra)||F, сходные по элементам огранения (рис. 1.58). Поэтому предполагается, что ликвидусы неисследованных систем Na, Cs, Ba(Ra)||Cl, Na, Cs, Ra||Br и Na, Cs, Ba (Ra)||I (At) будут аналогичными ликвидусу системы Na, Cs, Ba||Br (рис. 1.58).



Р и с. 1.58. Ряд трехкомпонентных систем Na, Cs, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

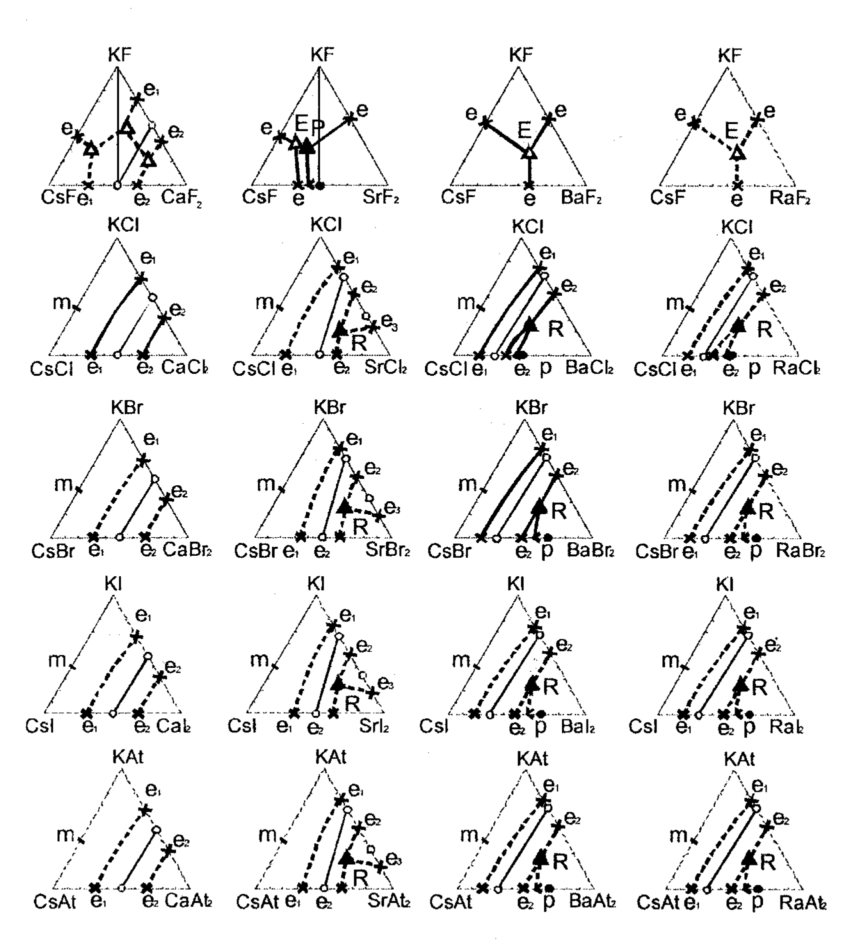
Во всех системах ряда K, Rb, M^{II}||Г присутствуют непрерывные ряды твердых растворов (рис. 1.59). Для систем K, Rb, Ba||Br (I,At) и K, Rb, Ra||Br (I,At) представлен вариант ликвидуса с выклиниванием соединения $RbBa(Ra)_2Br(I,At)_5$, как один из возможных (рис. 1.59).



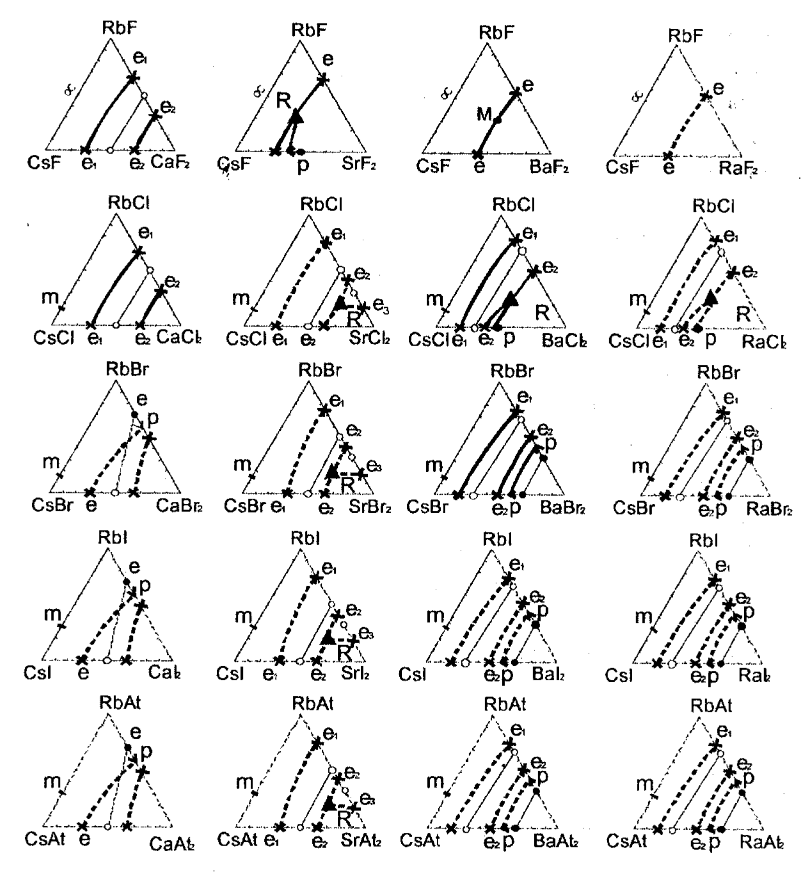
Р и с. 1.59. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

Несколько иная картина наблюдается в системах ряда K, Cs, M^{II}||Г, которые представлены на рис. 1.60. Системы вертикального ряда K, Cs, Ca||Г сходны по элементам огранения, за исключением системы K, Cs, Ca||F. В неисследованных системах данного ряда прогнозируется образование твердых растворов поясного типа (рис. 1.60). Системы K, Cs, Ba||Cl и K, Cs, Ba||Br исследованы, и в них в одном симплексе образуются НРТР, а в другом – точка

выклинивания. Аналогичный вариант ликвидуса предполагается в неисследованных системах вертикальных рядов K, Cs, Sr||Г и K, Cs, Ra||Г (рис. 160).



Р и с. 1.60. Ряд трехкомпонентных систем K, Cs, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.61. Ряд трехкомпонентных систем Rb, Cs, M^{II} || Г (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

В неисследованных системах вертикального ряда Rb, Cs, Ca||Г прогнозируется образование НРТР (рис. 1.61). Прогнозируется что, присутствующие соединения в элементах огранения систем вертикального ряда Rb, Cs, Sr||Г участвуют в разбиении систем на симплексы, а соединение $RbSr_2Г_5$ не участвует в разбиении систем, т.е. выклинивается (рис. 1.61). Система Rb, Cs, Ba||Cl исследована, в ней в одном симплексе НРТР, в другом – выклинивание соединения $CsBaCl_3$. Ликвидус системы Rb,Cs,Ra||Cl прогнозируется сходный с

системой Rb, Cs, Ba||Cl (рис. 1.61). Ликвидусы систем Rb, Cs, Ba||I (At), Rb, Cs, Ra||Br и Rb, Cs, Ra||I (At) прогнозируются сходными с ликвидусом исследованной системы Rb, Cs, Ba||Br, так как в этих системах наблюдается сходство двухкомпонентных ограняющих систем (рис. 1.61).

1.3.6. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

Среди трехкомпонентных взаимных систем ряда M^I, M^{II}||F, Г (M^I – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – Cl, Br, I, At) большинство не изучено (рис. 1.62–1.66). Анализ морфологии ликвидусов систем ряда Li, M^{II}||F, Cl позволил судить о влиянии соединений, образующихся в ограняющих системах, на разбиение трехкомпонентных взаимных систем (см. рис. 1.62).

По исследованиям [39], в системе Li, Ca||F, Cl присутствует соединение инконгруэнтного плавления CaFCl, однако оно не меняет диагональное разбиение системы (рис. 1.62). Соединение конгруэнтного плавления SrFCl приводит к разбиению системы Li, Sr||F, Cl по адиагональному типу. Система содержит три симплекса (рис. 1.62) [39]. В системе Li, Ba||F, Cl присутствуют два соединения – инконгруэнтного плавления $LiBaF_3$ и конгруэнтного плавления BaFCl, данная система содержит четыре симплекса [39]. В неисследованной системе Li, Ra||F, Cl морфология ликвидуса предполагается аналогичной системе Li, Ba||F, Cl, т.е. прогнозируется образование соединений $LiRaF_3$ и RaFCl и наличие стабильной диагонали LiF-RaFCl (рис. 1.62).

Трехкомпонентные взаимные системы Li, M^{II}||F, Г (Г–Br, I, At) не исследованы. Характер поведения ликвидусов систем, по мнению авторов, во многом должен определяться характером поведения исследованного ряда Li, M^{II}||F, Cl (рис. 1.62). Несмотря на отсутствие исследований, как по трехкомпонентным взаимным системам, так и по некоторым двухкомпонентным системам, предполагается, что в двухкомпонентных системах M^{II}||F, Г (Г – Br, I, At) должны образовываться соединения, аналогичные соединениям в ряду M^{II}||F, Cl, что, в частности, подтверждается образованием со-

единения BaFBr, существование которого доказано результатами изучения диаграммы состояния системы BaF_2-$BaBr_2$ [85]. В вертикальном ряду Li, Ca||F, Г (Г – Br, I, At) образование соединений на основе галогенидов кальция – CaFBr, CaFI не прогнозируется.

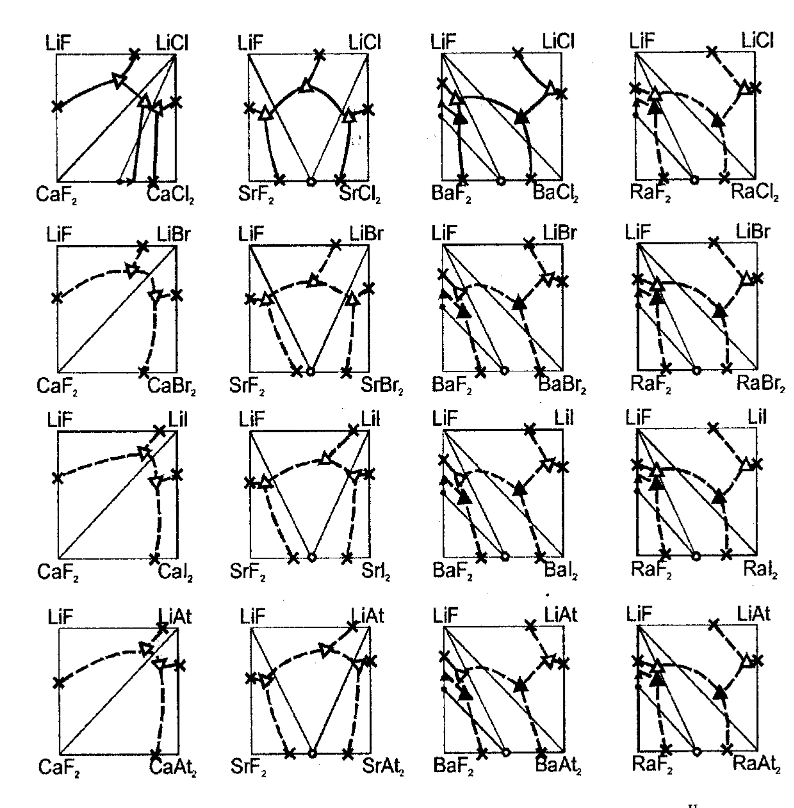
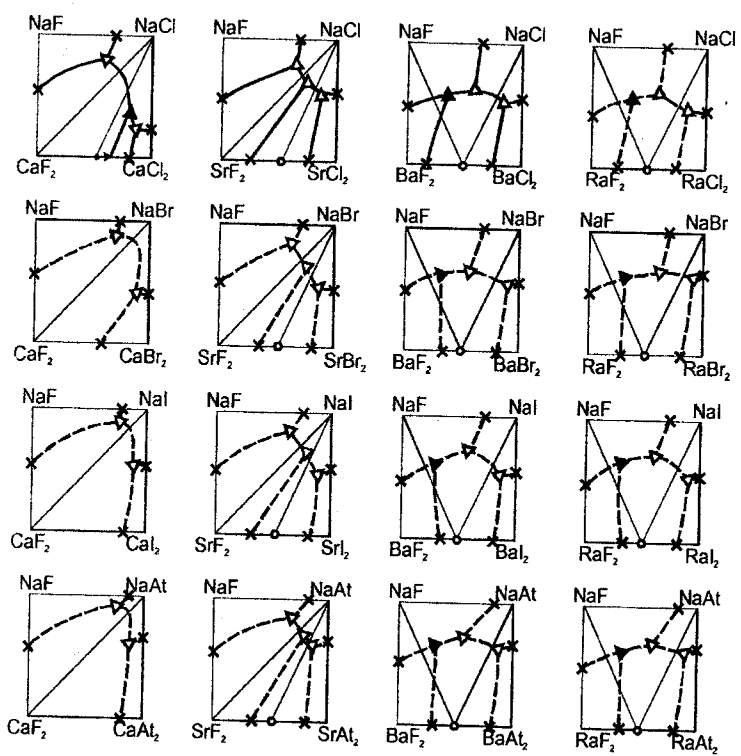


Рис. 1.62. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Li, M^{II}||F, Г

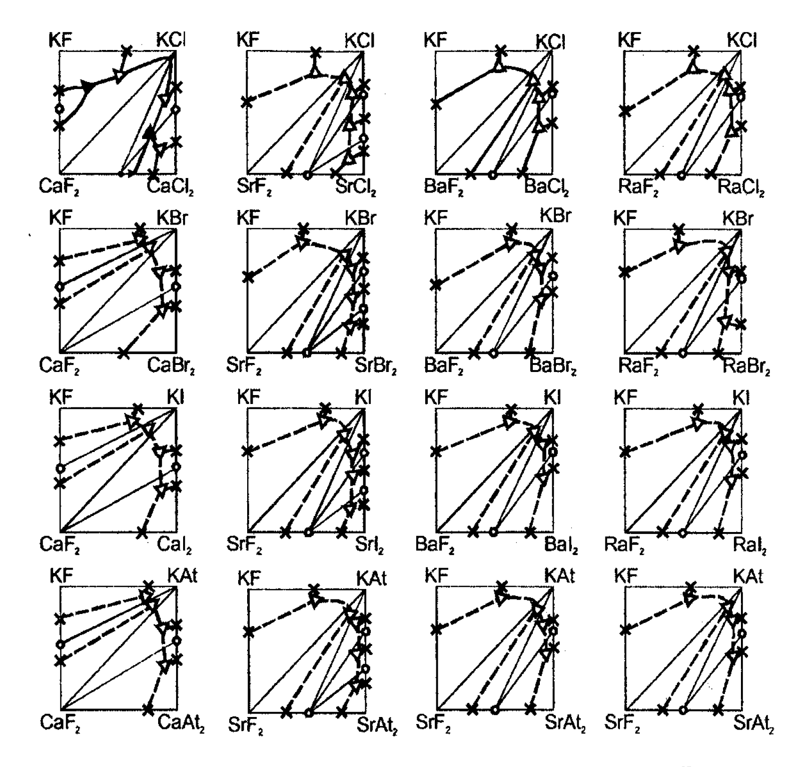
В вертикальном ряду Li, Sr||F, Г (Г–Br, I, At) прогнозируется, что стабильной диагональю будет LiF-SrFГ. Морфология ликвидуса ожидается аналогичной системе Li, Sr||F, Cl. Аналогичная картина прогнозируется для вертикального ряда Li, Ba||F, Г и Li, Ra||F, Г. Ожидается, что стабильность соединения M^{II}FГ будет падать при замене Br на I(At) вследствие увеличения разницы в температурах плавления фторидов и других галогенидов соответственно, т.е.,

возможно, будет наблюдаться переход от конгруэнтного характера плавления в инконгруэнтный (рис. 1.62).

Прогнозирование ликвидусов массива систем Na, M^{II}||F, Г, как и в рассмотренных ранее системах с литием, базируется на изученном ряде систем Na, M^{II}||F, Cl. Влияние соединений галогенидов ЩЗМ в этом массиве несколько меньше, чем в системах с литием, что по прогнозу приводит к диагональному разбиению двух первых систем горизонтальных рядов Na, M^{II}||F, Г (M^{II} – Ca, Sr). Предполагается, что поле кристаллизации соединений M^{II}FГ (M^{II} – Ca, Sr) будут меньше, чем у систем литиевого ряда, а поля кристаллизации фторидов натрия и щелочноземельного металла в значительной степени возрастут. В системах с барием и радием прогнозируется адиагональный тип разбиения (рис. 1.63).



Р и с. 1.63. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na, M^{II}||F, Г

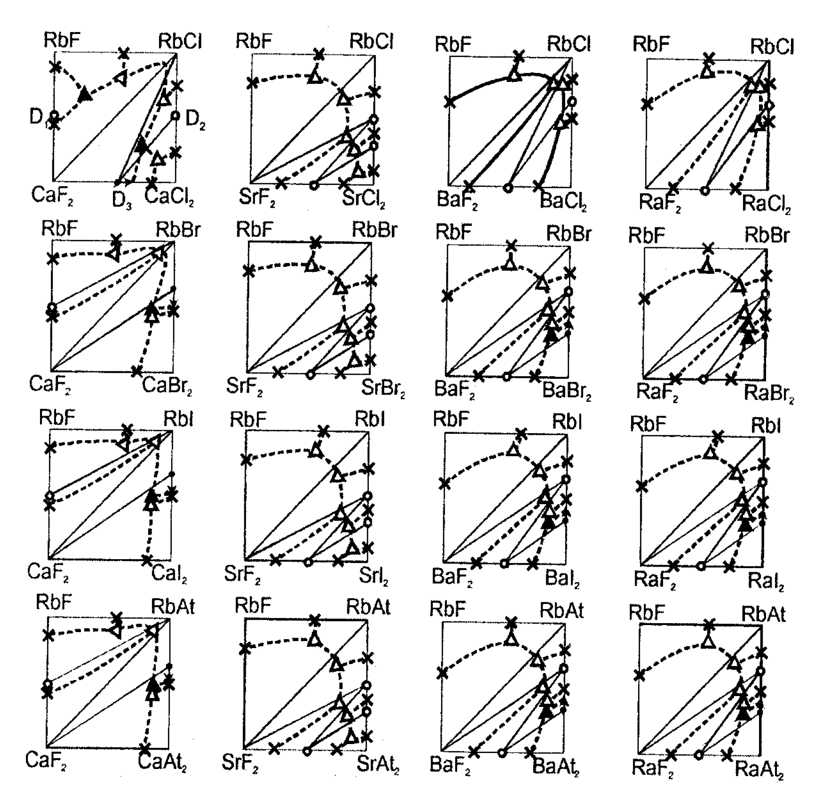


Р и с. 1.64. Ряд трехкомпонентных взаимных систем K, M^{II}||F, Г

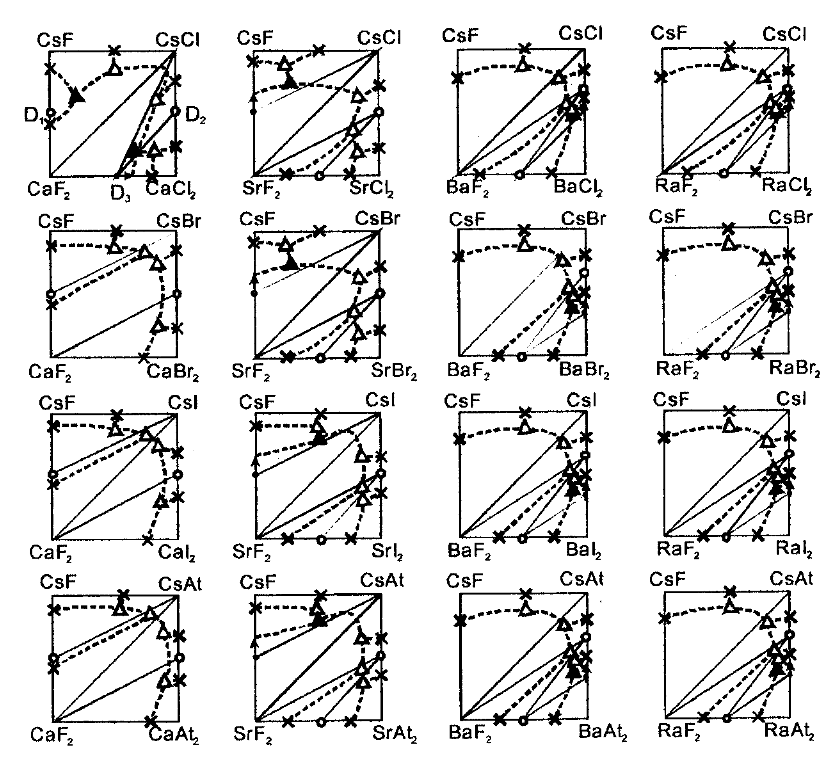
В системах горизонтального ряда K, M^{II}||F, Cl (см. рис. 1.64) присутствуют соединения M^{II}FCl, причем соединение CaFCl инконгруэнтное, а соединения SrFCl и BaFCl конгруэнтные. При построении ликвдусов систем учитавались соединения M^{II}FГ. По сравнению с системами с литием и стронцием среди исследованных систем устойчиво прослеживается тенденция к переходу всех систем к диаганальному типу разбиения и доминирующему влиянию полей кристаллизации фторидов щелочноземельных металлов. Стабильной диагональю во всех системах массива является диагональ $M^{II}F_2$–KГ. Во всех системах разбиение предполагается аналогичное системам K, M^{II}||F, Cl. В системе K, Ca||F, Cl присутствующее соединение $KCaF_3$, по данным исследования [39] выклинивает-

ся и не участвуют в разбиении. Для систем K, Ca||F, Г в вертикальном ряду приведен вариант ликвидуса, когда соединение $KCaF_3$ не выклинивается (рис. 1.64). Авторы считают должным отметить, что в неисследованных системах с присутствием соединения $KCaF_3$ помимо варианта, обозначенного на рис. 1.64, возможен также вариант выклинивания соединения $KCaF_3$. Авторы также считают, что прогноз без экспериментального подтверждения дает предварительное представление о характере физико-химического взаимодействия в системе.

Наиболее вероятные варианты ликвидусов в рядах систем Rb, M^{II}||F, Г и Cs, M^{II}||F, Г представлены на рис. 1.65 и 1.66.



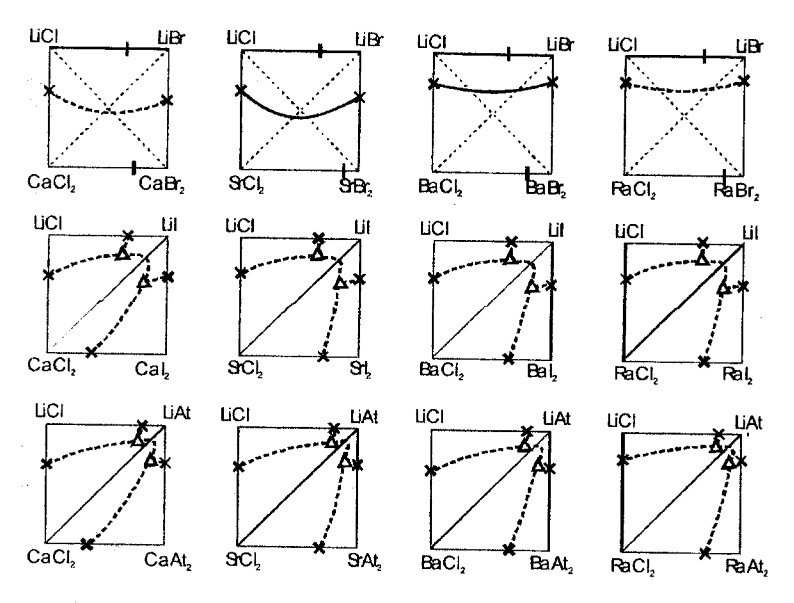
Р и с. 1.65. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Rb, M^{II}||F, Г



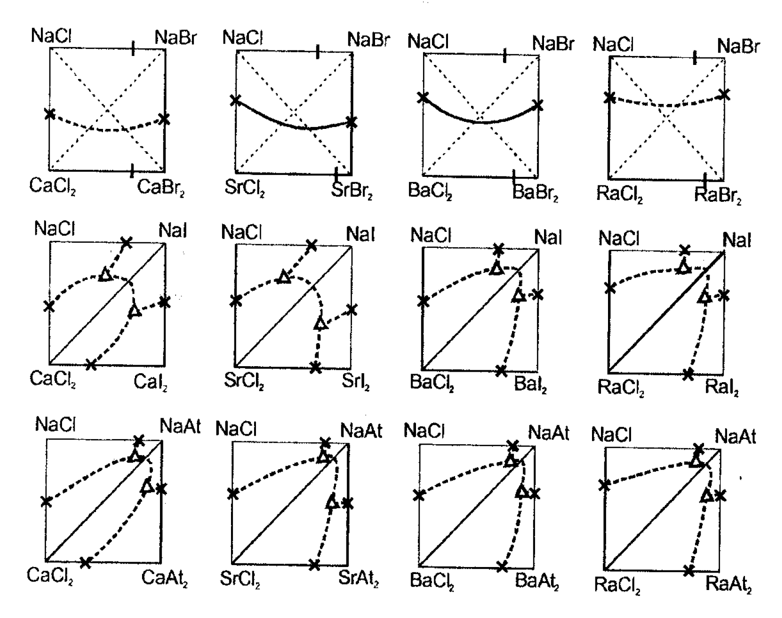
Р и с. 1.66. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Cs, M^{II}||F, Г

Рассмотрены ряды трехкомпонентных взаимных систем M, M^{II}||Cl, Г (M–Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II}–Ca, Sr, Ba, Ra; Г–Br, I, At). На рис. 1.67 представлены горизонтальные и вертикальные ряды систем Li, M^{II}||Cl, Г, где, по данным литературы, исследовано только две системы Li,Sr||Cl,Br и Li,Ba||Cl,Br, которые отнесены к обратимо-взаимным системам с образованием твердых растворов. Такой же тип ликвидуса ожидается и в системе Li,Ra||Cl,Br (см. рис. 1.67).

Все системы рядов Li, M^{II}||Cl, I и Li, M^{II}||Cl, At отнесены к необратимо взаимным эвтектическим системам (рис. 1.67). Аналогичные результаты прогноза получены для вертикальных и горизонтальных рядов систем Na, M^{II}||Cl, Г (рис. 1.68).

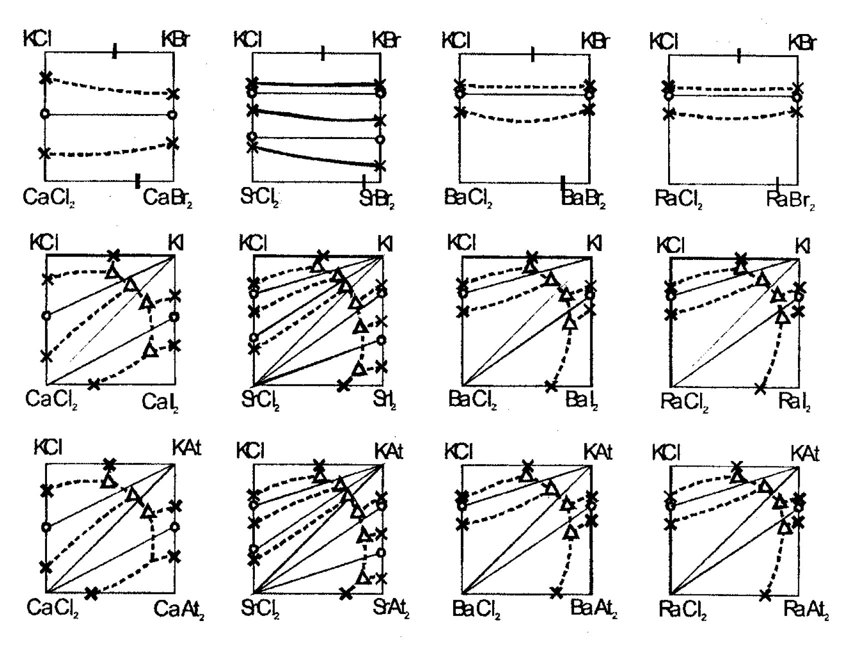


Р и с. 1.67. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Li, M^{II}||Cl, Г



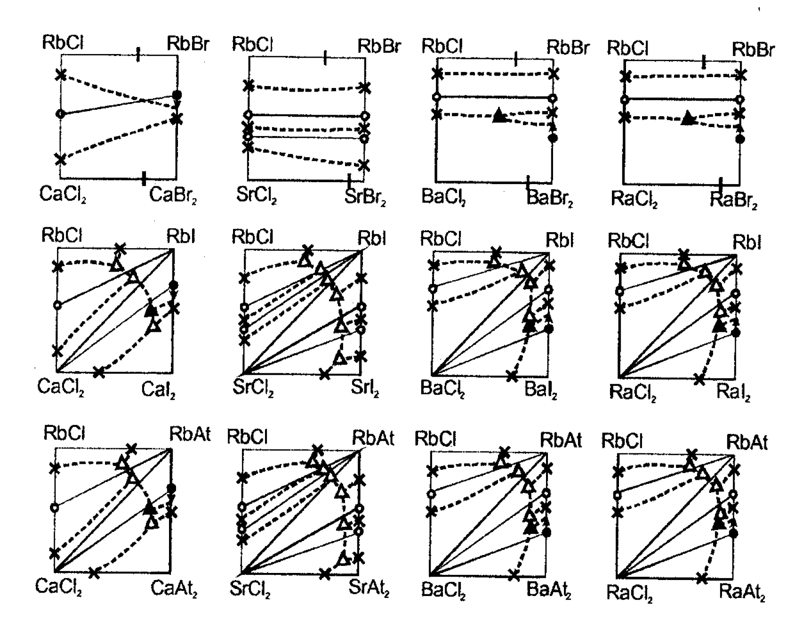
Р и с. 1.68. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na, M^{II}||Cl, Г

В первом горизонтальном ряду K, M^{II}||Cl, Br (см. рис. 1.69) во всех неисследованных системах предполагается образование твердых растворов (KCl_xBr_{1-x}; $M^{II}Cl_{2x}Br_{2-2x}$; $KM^{II}Cl_{3x}Br_{3-3x}$) в каждом симплексе, на которые разбиваются остовы составов трехкомпонентных взаимных систем. Вариант разбиения и прогноз точек нонвариантного равновесия в системах рядов K, M^{II}||Cl, I и K, M^{II}||Cl, At представлен на рис. 1.69.

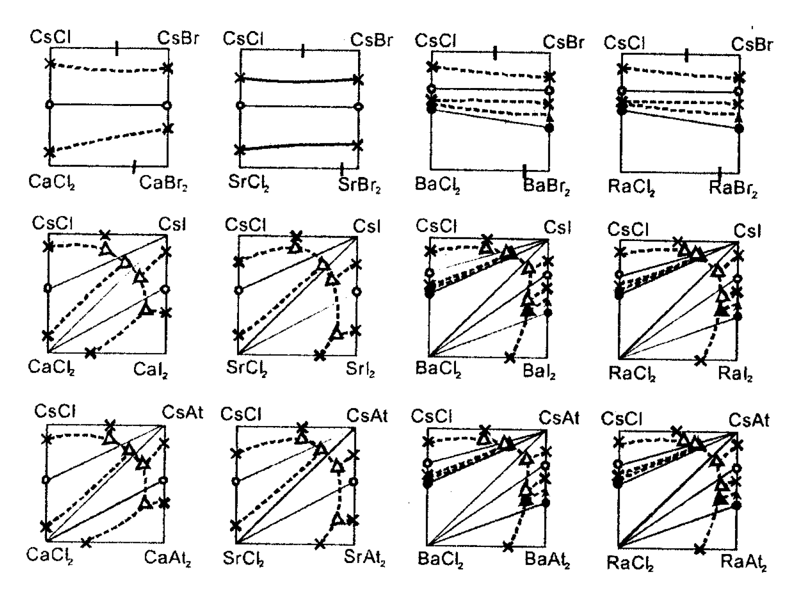


Р и с. 1.69. Ряд трехкомпонентных взаимных систем K, M^{II}||Cl, Г

Из вариантов разбиения систем горизонтальных рядов Rb, M^{II}||Cl, Br и Cs, M^{II}||Cl, Br на рис. 1.70, 1.71 приведены наиболее вероятные. В остальных рядах систем Rb, M^{II}||Cl, I; Rb, M^{II}||Cl, At и Cs, M^{II}//Cl, I; Cs, M^{II}//Cl, At прогноз ликвидуса представлен также штриховыми линиями.

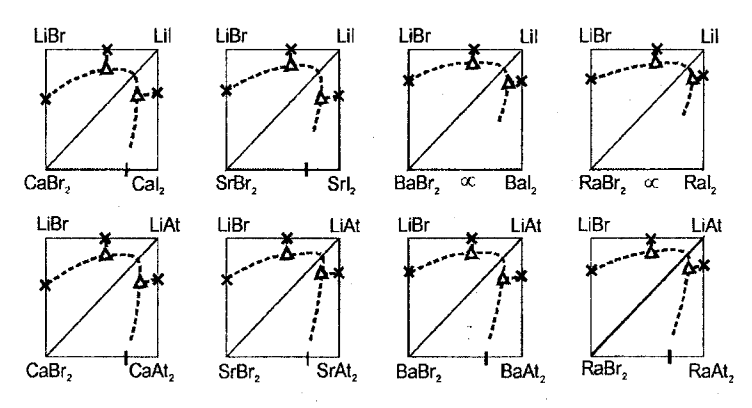


Р и с. 1.70. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Rb, M^{II}||Cl, Г

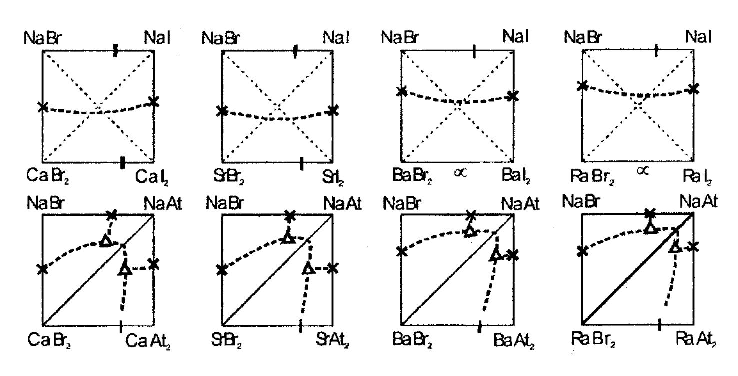


Р и с. 1.71. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Cs, M^{II}||Cl, Г

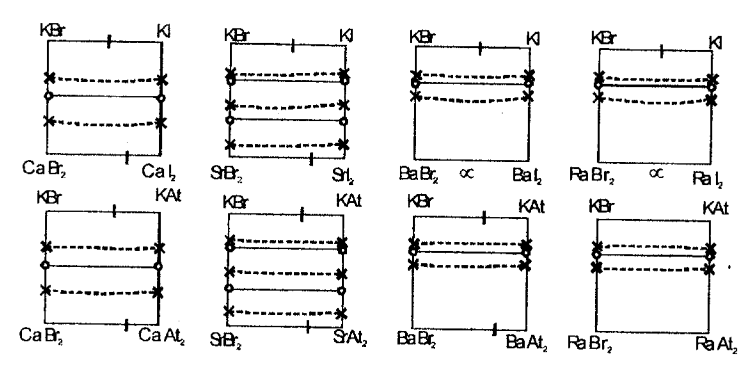
Проведен анализ рядов трехкомпонентных взаимных систем M, M^{II}//Br, Г (M – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – I, At). Все трехкомпонентные взаимные системы, принадлежащие этим рядам, не исследованы (рис. 1.72 – 1.76). Исходя из анализа имеющихся данных по исследованным двухкомпонентным системам, а также данных прогноза по неисследованным двухкомпонентным системам (системы, содержащие астатиды ЩМ и ЩЗМ, а также галогениды радия) проведен прогноз ликвидусов трехкомпонентных взаимных систем рядов Li, M^{II}//Br, Г; Na, M^{II}//Br, Г; K, M^{II}//Br, Г; Rb, M^{II}//Br, Г; Cs, M^{II}//Br, Г. Результаты прогноза показаны штриховой линией на рис. 1.72 – 1.76.



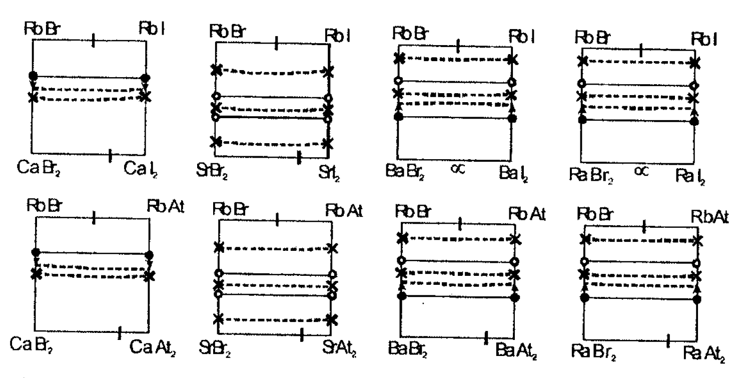
Р и с. 1.72. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Li, M^{II}//Br, Г



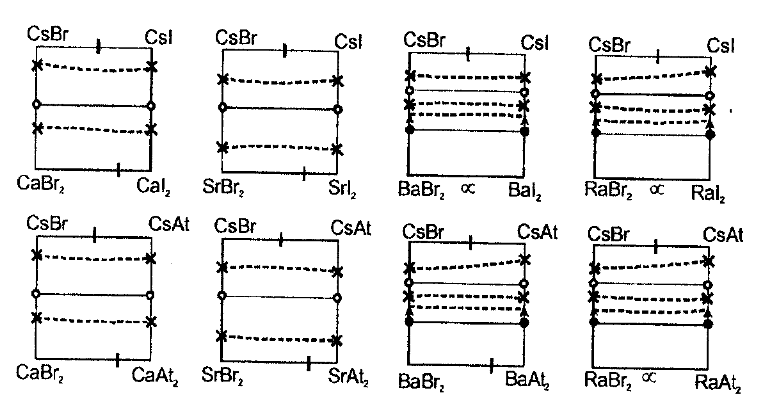
Р и с. 1.73. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na, M^{II}//Br, Г



Р и с. 1.74. Ряд трехкомпонентных взаимных систем K, M^{II}//Br, Г



Р и с. 1.75. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Rb, M^{II}//Br, Г



Р и с. 1.76. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Cs, M^{II}//Br, Г

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ

2.1. ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение фазовых равновесий в солевых системах, выявление низкоплавких областей в системах из трех и более компонентов требует применения современных инструментальных методов: дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа.

Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА на базе многоточечных автоматических потенциометров КСП–4. В качестве усилителя термо–ЭДС дифференциальной термопары использован фотоусилитель микровольтамперметра Ф–116/1. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498–68) с использованием платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Холодные спаи термопар термостатировались при 0 °С в сосудах Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «ч.д.а.».

Рентгенофазовый анализ составов проведен на дифрактометре ДРОН-2. Съемка дифрактограмм осуществлялась на излучении CuK_{α} с никелевым β-фильтром.

Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определяли удельную энтальпию плавления. Для измерения использовали установку ДТА с нижним подводом термопар. Снимали не менее трех кривых охлаждения и нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонного вещества. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в

термическом анализе [58]. Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле [59]:

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{эт} \frac{S_{обр}}{S_{эт}} \frac{T_E}{T_{эт}}, \text{ кДж/кг},$$

где $S_{обр}$ и $S_{эт}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающих плавлению эвтектического состава и фазовому переходу эталонного вещества соответственно;

$\Delta_m H_{эт}$ и $\Delta_m H_E$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу и удельная энтальпия фазового перехода эвтектического состава, кДж/кг;

T_E и $T_{эт}$ – температуры плавления эвтектического состава образца и температура плавления эталона, К.

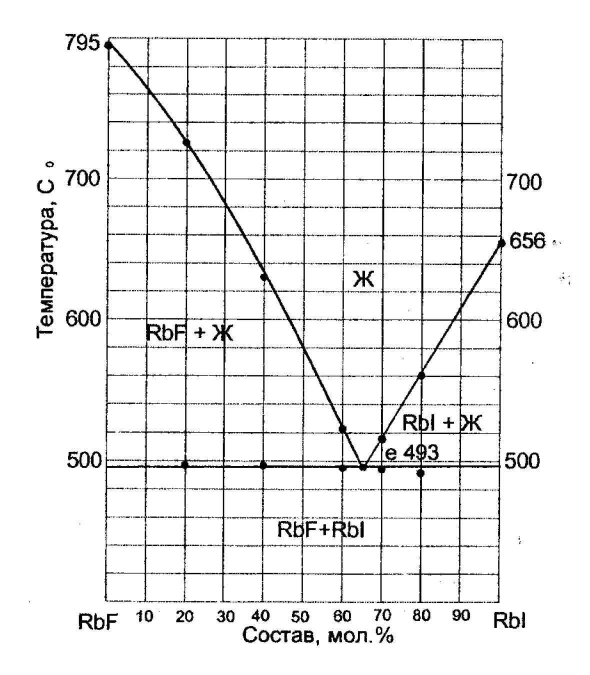
Точность определения удельных энтальпий плавления составляет ±5 %.

2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РЯДА СИСТЕМ, ВХОДЯЩИХ В СИСТЕМУ Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba || F,Cl,Br,I

2.2.1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Двухкомпонентная система LiBr–NaBr. По данным литературы имеются два варианта диаграмм состояния: одна – с образованием непрерывного ряда твёрдых растворов между компонентами, другая – эвтектического типа с образованием двух соединений инконгруэнтного плавления LiBr·NaBr и LiBr·2NaBr [36]. Наши исследования позволяют отнести систему LiBr–NaBr к системам с образованием непрерывного ряда твёрдых растворов с минимумом при 525 °C, 80 мол. % LiBr. Для состава, отвечающего точке минимума (m), определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H$ (m) = = 18,75 кДж/моль.

Двухкомпонентная система RbF – RbI. Исследована впервые. В результате эксперимента найдена эвтектика: e 493, состава 35 мол. % RbF. Фазовая диаграмма представлена на рис. 2.1.



Р и с. 2.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы RbF–RbI

Двухкомпонентная система LiBr – CsBr. Уточнены характеристики точек нонвариантных равновесий: p 303 °C, 45 мол. % CsBr (D_{30} – $LiCsBr_2$), e 283 °C, 40 мол. % CsBr. Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H$ (E) = 8,05 кДж/моль.

Двухкомпонентная система LiBr – $BaBr_2$. Уточнены характеристики эвтектической точки: e 465 C, 25 мол. % $BaBr_2$. Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H$ (E) = 12,33 кДж/моль.

Двухкомпонентная система NaBr–RbBr. Уточнены характеристики точки нонвариантных равновесий: e 519 °C, 56 мол. % RbBr.

В эвтектике кристаллизуются твердые растворы на основе бромидов рубидия и натрия (фазы α или $Na_xRb_{1-x}Br$ и β или $Rb_xNa_{1-x}Br$). По отсутствию эвтектической кристаллизации на диаграмме состояния (построенной по кривым охлаждения) у составов, содержащих менее 5 % мол. NaBr, можно предположить, что протяжённость твёрдых растворов составляет не более 5 мол. % NaBr. Растворимость бромида рубидия в бромиде натрия не превышает 1 % мол. Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления Δ_mH (E) =25,38 кДж/моль.

Двухкомпонентная система NaBr–CsBr. Уточнены характеристики точки нонвариантных равновесий: e 471 °C, 60 мол. % CsBr. Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления Δ_mH (E) =25,57 кДж/моль.

Двухкомпонентная система NaBr–BaBr$_2$. Уточнены характеристики эвтектики: e 590 °C, 58 мол. % NaBr. Для указанного состава определена мольная энтальпия плавления. Δ_mH(E) = 37,35 кДж/моль.

Двухкомпонентная система KBr–CsBr. Подтверждено, что система из бромидов калия и цезия относится к системам с образованием твердых растворов. Уточнены характеристики точки минимума: m 584 °C, 65 мол. % CsBr. Образование непрерывных рядов твердых растворов подтверждено РФА [60]. Для нонвариантного состава, отвечающего точке минимума, определена мольная энтальпия плавления Δ_mH (m) = 22,7 кДж/моль.

Двухкомпонентная система KBr–BaBr$_2$ [61]. Уточнен характер диаграммы плавкости. По опубликованным данным в системе образуется соединение конгруэнтного плавления D_{37} ($BaBr_2 \cdot 2KBr$) вследствие чего в ней присутствуют две эвтектические точки. Разность температуры плавления соединения и температуры плавления второй эвтектической точки в ряде исследований составляет 2, 3 и 10 °C соответственно. Данная разность температур сопоставима с погрешностью определения температуры в экспериментальном исследовании. Наши эксперименты показали некоторое расхождение по температуре и характеру плавления соединения D_{37} с данными, опубликованными ранее, что вызвало необходимость повторного исследования этой двухкомпонентной системы. Из диаграммы состояния системы сделан вывод о том, что по характеру плавления соединение D_{37} конгруэнтное. Ликвидус системы представлен линиями кристаллизации бромида калия, соединения и бромида бария. Определены составы и температуры плавления эвтектик: e_1 602 °C, 49 экв.% KBr; e_2 620 °C 57 экв.% KBr, D_{37} 623 °C, 50,0 экв. % KBr. Для эвтектических составов определены мольные энтальпии плавления Δ_mH (e_1) =17,75 кДж/моль; Δ_mH (e_2) = 18,73 кДж/моль.

Двухкомпонентная система RbF-SrF$_2$ [62]. Уточнены характеристики точки нонвариантных равновесий: e 712 при 27экв. % SrF_2 .

Двухкомпонентная система CsBr–BaBr$_2$. Уточнены характеристики точек нонвариантных равновесий: p 639 °C, 31 (47 мол.) экв. % CsBr (D45 – 2CsBr·BaBr2), e1 560 °C, 42 (59 мол.) экв. % CsBr, D46 (2CsBr·BaBr2) 581 °C, 50 (66,6 мол.) экв. % CsBr, e2 557 °C, 66 (79,5 мол.) экв. % CsBr. Для эвтектических составов определены мольные энтальпии плавления ΔmH (e1) = 25,74 кДж/моль; ΔmH (e2) = = 26,68 кДж/моль.

2.2.2. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Трехкомпонентная система LiF–RbF–CaF$_2$ [63]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.2. Система LiF–CaF_2 – эвтектического типа. В системах LiF– RbF и RbF–CaF_2 присутствуют соединения инконгруэнтного плавления D_2 ($LiRbF_2$) и конгруэнтного плавления D6 ($RbCaF_3$), которые разбивают систему на три симплекса: LiF–CaF_2–$RbCaF_3$, LiF–$LiRbF_2$–$RbCaF_3$ и RbF–$LiRbF_2$–$RbCaF_3$.

Определены характеристики эвтектических точек: $E_1$720 при 58,0% $(LiF)_2$; 9,3 % $(RbF)_2$; 32,7 % CaF_2 и E_2 464 при 47,5%$(LiF)_2$; 48,0%$(RbF)_2$; 4,5 % CaF_2. Характеристики перитектической точки P_1 не определялись. В системе пять полей кристаллизации: фторида кальция, соединений D_2 ($LiRbF_2$) и D_6 ($RbCaF_3$), фторида лития и фторида рубидия.

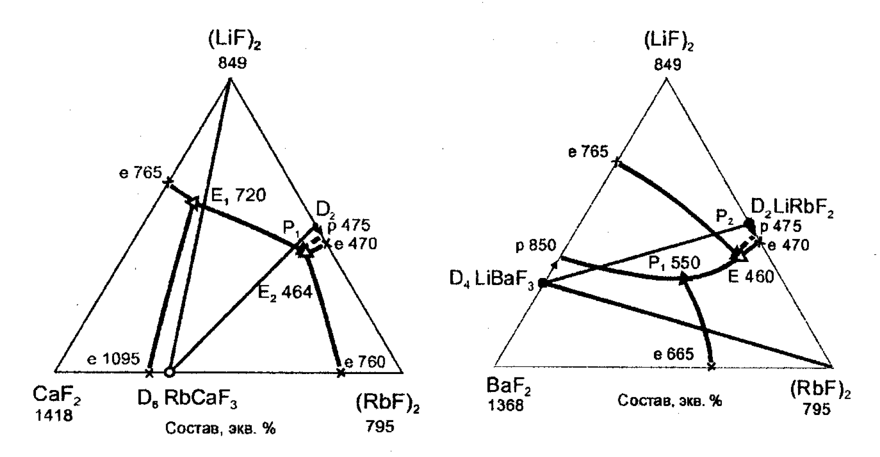
Трехкомпонентная система LiF–RbF–SrF$_2$. Эта система относится к эвтектическому типу. В системе LiF–RbF присутствует

соединение инконгруэнтного плавления D_2 $LiRbF_2$, которое разбивает систему на два симплекса: $LiF–SrF_2–LiRbF_2$, $LiRbF_2–RbF–SrF_2$.

Определены характеристики нонвариантной точки: Е 456 при 49 % $(LiF)_2$; 47 % $(RbF)_2$; 4 % SrF_2. Характеристики перитектической точки не определялись. В системе четыре поля кристаллизации: фторида стронция, фторида лития и фторида рубидия, соединения D_2 $(LiRbF_2)$.

Трехкомпонентная система $LiF–RbF–BaF_2$. Фазовый комплекс системы показан на рис. 2.3. По характеру элементов огранения (образования соединений D_2 $(LiRbF_2)$, D4 $(LiBaF_3)$ в системах LiF–RbF и $LiF–BaF_2$) можно предположить наличие трех точек нонвариантного равновесия: эвтектической и двух перитектических. Найдены характеристики эвтектики: Е 460 при 49 % $(LiF)_2$; 48 % $(RbF)_2$; 3 % BaF_2.

В системе пять полей кристаллизации: фторида бария, соединений $LiBaF_3$, $LiRbF_2$, фторида лития и фторида рубидия.

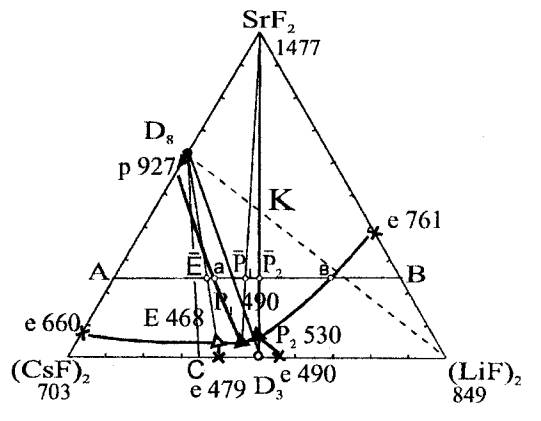


Р и с. 2.2. Фазовый комплекс системы $LiF–RbF–CaF_2$

Р и с. 2.3. Фазовый комплекс системы $LiF–RbF–BaF_2$

Трехкомпонентная система $LiF–CsF–SrF_2$. В двухкомпонентных системах огранения LiF–CsF и $CsF–SrF_2$ образуются

соединения конгруэнтного D_3 $(LiCsF_3)$ и инконгруэнтного D_8 (CsSrF3) плавления (рис. 2.4), что обуславливает возможность рассматривать два варианта разбиения системы, в зависимости от стабильности секущих: $SrF_2–D_3$ или $LiF–D_8$. Точке конверсии K (рис.2.4) соответствует реакция обмена:

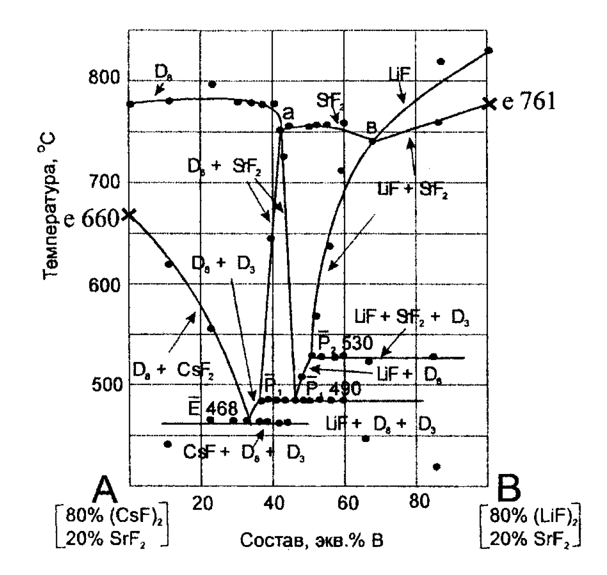


Р и с. 2.4. Фазовый комплекс системы $LiF–CsF–SrF_2$

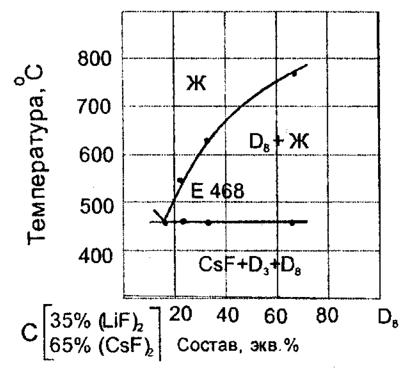
$$SrF_2 + LiCsF_2 \rightleftarrows CsSrF_3 + LiF$$

Рентгенофазовый анализ точки конверсии K [64], с учетом отсутствия фазы фторида лития, позволил сделать вывод о том, что стабильной является диагональ $SrF_2–D_3$. На основе результатов рентгенофазового анализа система разбивается на три симплекса: $LiF–LiCsF_2–SrF_2$, $SrF_2–LiCsF_2–CsSrF_3$, $CsF–LiCsF_2–CsSrF_3$.

Для исследования системы выбран политермический разрез А [80 % $(CsF)_2$ +20% SrF_2] – В [80 % $(LiF)_2$ + 20 % SrF_2]. Диаграмма состояния разреза А–В (рис. 2.5) свидетельствует об образовании одной эвтектической точки Е 468 и двух перитектических точек P_1 490 и P_2 530. Исследованием разреза, выходящего из полюса соединения D_8 и проходящего через точку пересечения ветвей вторичной и третичной эвтектической кристаллизации (рис. 2.6), найдены характеристики эвтектической точки Е 468^0 при следующем соотношении компонентов: 37 % $(LiF)_2$, 58 % $(CsF)_2$, 5 % SrF_2. Аналогично определены характеристики перитектик P_1 490 при 41 % $(LiF)_2$, 54 % $(CsF)_2$, 5 % SrF_2 и P_2 530 при 49 % $(LiF)_2$, 43 % $(CsF)_2$, 8% SrF_2. В системе пять полей кристаллизации – фторидов стронция, цезия и лития, соединений $LiCsF_2$ и $CsSrF_3$.



Р и с. 2.5. Политермический разрез A – B трехкомпонентнойсистемы LiF–CsF–SrF2



Р и с. 2.6. Политермический разрез C – D_8 трехкомпонентной системы LiF–CsF–SrF_2

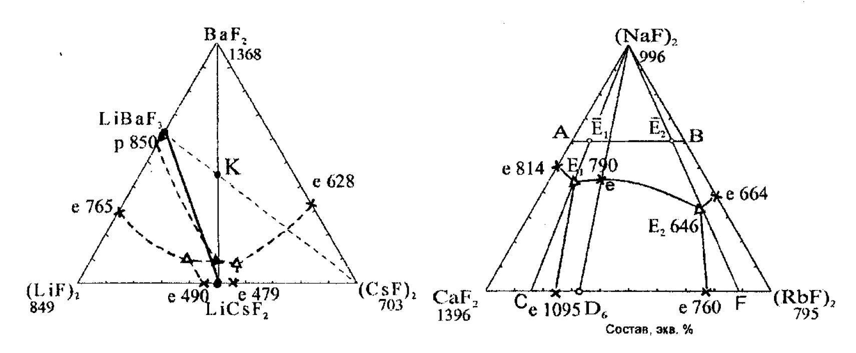
Трехкомпонентная система LiF–CsF–BaF_2. Наличие двух соединений D_3–$LiCsF_2$ и D_4–$LiBaF_3$ в двухкомпонентных системах огранения системы LiF–CsF–BaF_2 (рис. 2.7) обуславливает возможность протекания реакции обмена:

$$BaF_2 + LiCsF_2 \rightleftarrows LiBaF_3 + CsF.$$

С целью выявления разбиения системы проведен рентгенофазовый анализ точки конверсии K [64] лежащей на пересечении секущих D_3 –BaF_2 и D_4–$(CsF)_2$. Результаты анализа свидетельствуют о стабильности секущей D_3-BaF_2.

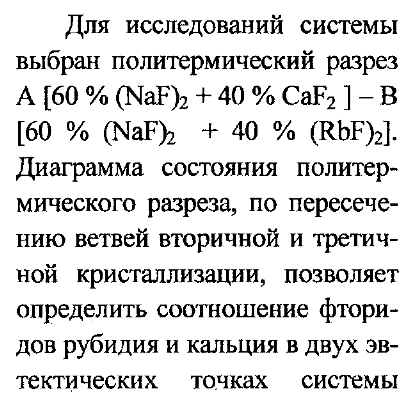
Система LiF–CsF–BaF_2 представлена тремя симплексами: BaF_2–D_3–D_4, LiF–D_3–D_4, CsF–BaF_2–D_3.

Трехкомпонентная система NaF-RbF-CaF_2. Фазовый комплекс системы NaF-RbF-CaF_2 [63] представлен на рис. 2.8. Соединение конгруэнтного плавления D_5 – $RbCaF_3$, разбивает систему на два фазовых треугольника: NaF – CaF_2 – $RbCaF_3$ и NaF – RbF -$RbCaF_3$.

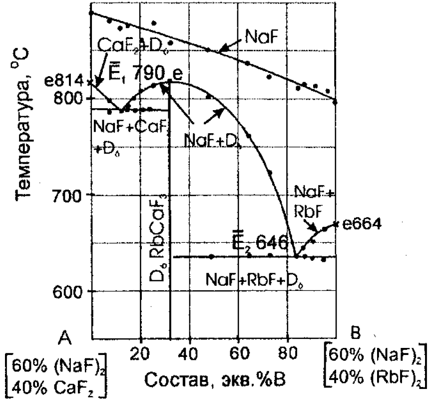


Р и с. 2.7. Фазовый комплекс системы LiF–CsF–BaF_2

Р и с. 2.8. Фазовый комплекс трехкомпонентной системы NaF–RbF–CaF_2

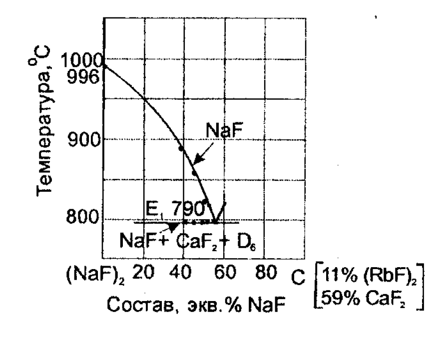


Для исследований системы выбран политермический разрез A [60 % $(NaF)_2$ + 40 % CaF_2] – B [60 % $(NaF)_2$ + 40 % $(RbF)_2$]. Диаграмма состояния политермического разреза, по пересечению ветвей вторичной и третичной кристаллизации, позволяет определить соотношение фторидов рубидия и кальция в двух эвтектических точках системы (рис. 2.9). Исследование разрезов NaF – E_1 – $\bar{E}_1$ (рис. 2.10) и NaF –E_2 – $\bar{E}_2$ (рис. 2.11) позволило определить характеристики эвтектических точек: E_1 790 при 46,0 % $(NaF)_2$; 6,7 % $(RbF)_2$; 47,3 % CaF_2 и E_2 646 – 29,0 % $(NaF)_2$; 60,0 % $(RbF)_2$; 11,0 % CaF_2. В системе четыре поля кристаллизации: фторидов натрия, рубидия и кальция, соединения $RbCaF_3$.

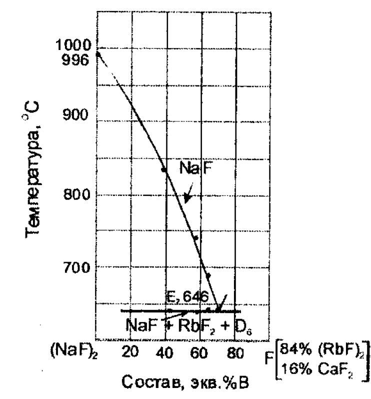


Р и с. 2.9. Политермический разрез A – B системы NaF–RbF–CaF_2

Трехкомпонентная система NaF-RbF-SrF_2. Исходя из элементов огранения – эвтектических двухкомпонентных систем, можно заключить, что система NaF-RbF-SrF_2 также эвтектическая. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.12. Найдены характеристики эвтектической точки: Е 618 ^{0} 21 % $(NaF)_2$, 54 % $(RbF)_2$, 25 % SrF_2. В системе три поля кристаллизации: – фторидов натрия, рубидия и стронция.

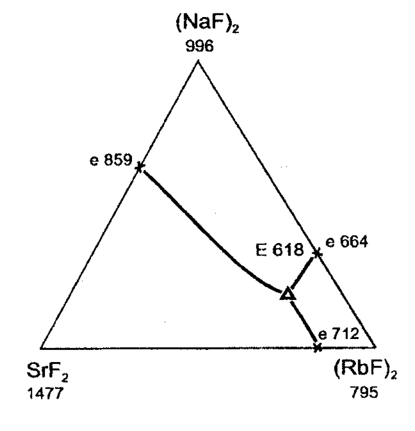


Р и с. 2.10. Политермический разрез NaF – $\bar{E}_1$ – E_1 системы NaF–RbF–CaF_2



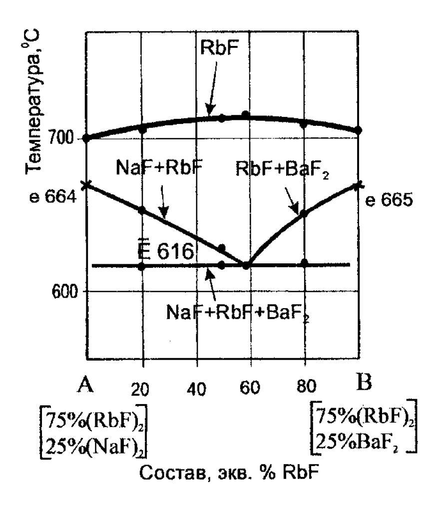
Р и с. 2.11. Политермический разрез NaF – $\bar{E}_2$ – E_2 системы NaF–RbF–CaF_2

Трехкомпонентная система NaF-RbF-BaF_2. Проекция фазового комплекса этой системы с данными по элементам огранения представлены на рис. 2.13. Исследуемая трехкомпонентная система – эвтектического типа. Для ее исследования выбран политермический разрез А [25 % BaF_2 + 75 % $(RbF)_2$] – В [25 % $(NaF)_2$ + 75% $(RbF)_2$] (рис. 2.14). Из диаграммы состояния найдено содержание натрия и бария в эвтектике, т.е. проекция $\bar{E}$ эвтектической точки Е 616 на разрезе АВ. Исследование разреза RbF– $\bar{E}$ 616 (рис. 2.15) позволило определить характеристики эвтектики: Е 616 при 20% $(NaF)_2$, 51% $(RbF)_2$, 29 % BaF_2. В системе три поля кристаллизации: фторидов бария, натрия и рубидия.

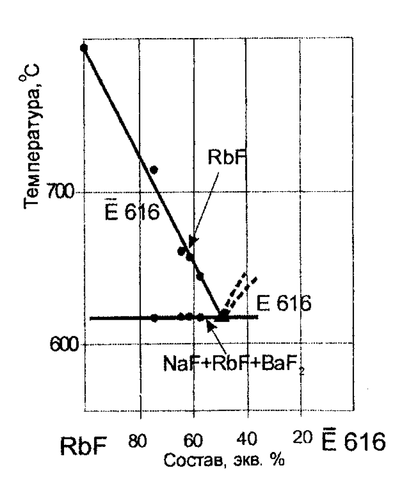


Р и с. 2.12. Фазовый комплекс системы NaF–RbF–SrF_2

Р и с. 2.13. Фазовый комплекс системы NaF–RbF–BaF2

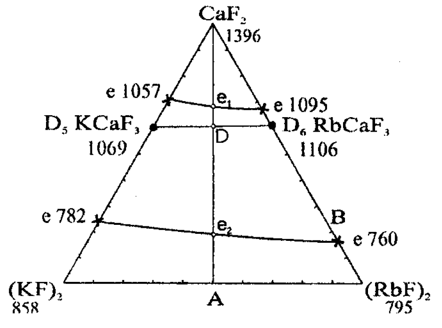


Р и с. 2.14. Политермический разрез А – В системы NaF–RbF–BaF2

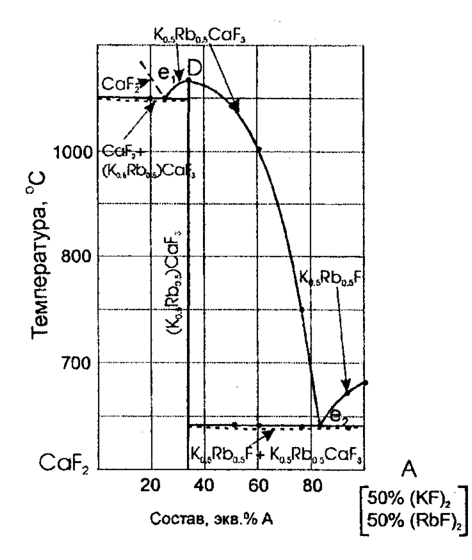


Р и с. 2.15. Политермический разрез RbF – $\bar{E}$ 616 системы NaF–RbF–BaF2

Трехкомпонентная система KF–RbF–CaF_2 (рис. 2.16). В двойных системах огранения KF–CaF_2 и RbF–CaF_2 присутствуют соединения конгруэнтного плавления D_5– $KCaF_3$ и D_6–$RbCaF_3$. В системе KF–RbF образование непрерывного ряда твердых растворов подтверждает-



Р и с. 2.16. Фазовый комплекс системы KF–RbF–CaF_2



Р и с. 2.17. Политермический разрез CaF2 – А системы KF–RbF–CaF2

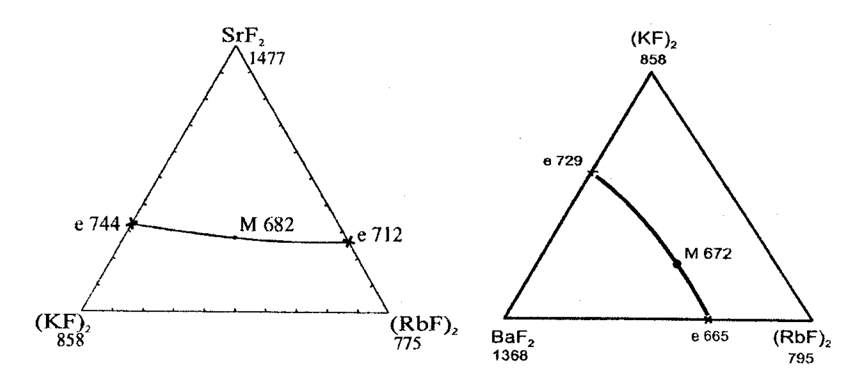
ся подтверждается данными РФА и ранее проведенными исследованиями системы методом ДТА [64].

Исследование методами ДТА и РФА [64] сечения $KCaF_3$ и $RbCaF_3$ свидетельствуют об образовании в системе непрерывного ряда твердых растворов $K_xRb_{1-x}CaF_3$ (0<x<1).

В соответствии с правилами разбиения система KF–RbF–CaF_2 разбивается на два симплекса: CaF_2–$KcaF_3$–$RbCaF_3$ и KF–RbF–$KCaF_3$–$RbCaF_3$. Для изучения характера взаимодействия компонентов выбран политермический разрез CaF_2–A [50 % $(KF)_2$ + 50 % $(RbF)_2$]. Диаграмма состояния разреза (рис. 2.17) по морфологии ликвидуса аналогична двойным системам KF–CaF_2 и RbF–CaF_2, что свидетельствует об устойчивости твердых растворов $K_xRb_{1-x}F$ и $K_xRb_{1-x}CaF_3$ (0<x<1). Тройная система характеризуется образованием твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия, а также на основе соединений $KCaF_3$ и $RbCaF_3$. В ней проекции политермы кристаллизации присутствуют три поля: CaF_2, $K_xRb_{1-x}F$ и $K_xRb_{1-x}CaF_3$ (0<x<1).

Трехкомпонентная система KF-RbF-SrF_2. Проекция фазового комплекса представлена на рис. 2.18. Определена температура плавления и состав точки минимума: М 682 при 32,5 % $(KF)_2$, 32,5 % $(RbF)_2$, 35 % SrF_2. В системе KF-RbF-SrF_2 два поля кристаллизации: SrF_2 и непрерывного ряда твердых растворов на основе фторидов рубидия и калия.

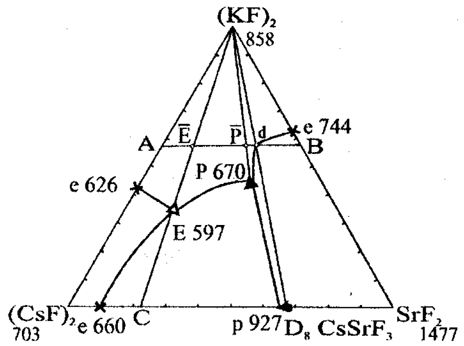
Трехкомпонентная система KF-RbF-BaF_2. По характеру элементов огранения данная система (рис. 2.19) относится к системам с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Определены характеристики точки минимума: М 672 $^{\circ}$C при 26 % $(KF)_2$, 46 % $(RbF)_2$, 38 % BaF_2. В системе два поля кристаллизации: фторида бария и твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия.



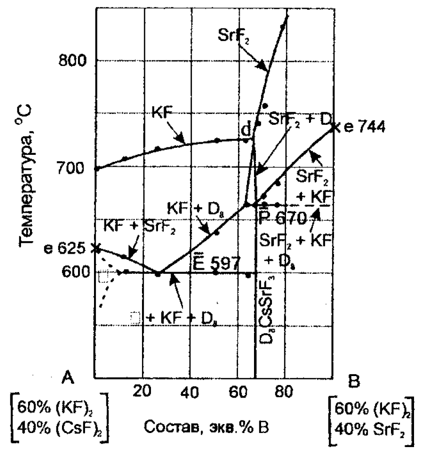
Р и с. 2.18. Фазовый комплекс системы KF–RbF–SrF_2

Р и с. 2.19. Фазовый комплекс системы KF–RbF–BaF_2

Трехкомпонентная система KF–CsF–SrF_2. Двухкомпонентная система CsF–SrF_2 характеризуется образованием двух нонвариантных точек, отвечающих перитектическому (при 927 ^{0}C) и эвтектическому (при 660^{0} C) превращениям. Две другие системы огранения эвтектического типа. Фазовый комплекс системы и расположение политермических разрезов представлены на рис. 2.20. Для исследования системы выбран политермический разрез А [60 % $(KF)_2$ + 40%$(CsF)_2$] – В [60 % $(KF)_2$ + 40 % SrF_2].



Р и с. 2.20. Фазовый комплекс системы KF–CsF–SrF$_2$

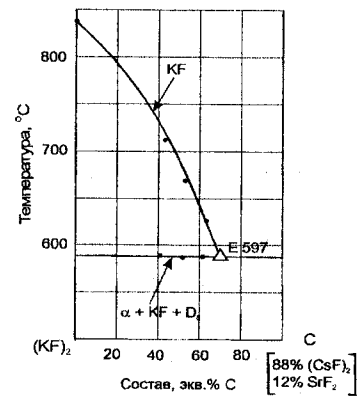


Р и с. 2.21. Политермический разрез A – B системы KF–CsF–SrF$_2$

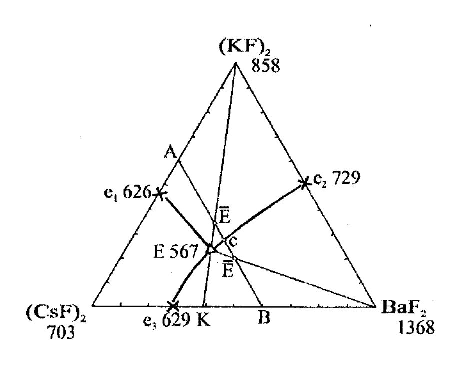
Диаграмма состояния разреза A–B (рис. 2.21) свидетельствует о присутствии двух точек нонвариантного равновесия – эвтектики E 597 ^{0} и перитектики P 670 ^{0}. Исследо-ванием разреза (KF)$_2$ – $\bar{E}$ – E 597 (рис. 2.22) и (KF)$_2$– $\bar{P}$ –P 670^0 определены характеристики нонвариантных точек: E 597 при 35 % (KF)$_2$, 49 % (CsF)$_2$, 16 % SrF$_2$; P 670 при 49 % (KF)$_2$, 19 % (CsF)$_2$, 32 % SrF$_2$. В системе KF-CsF-SrF$_2$ четыре поля кристаллизации: фторидов стронция, калия, цезия и соединения CsSrF$_3$.

Трехкомпонентная система KF–CsF–BaF$_2$. Элементы огранения системы KF–CsF–BaF$_2$ – эвтектического типа (рис. 2.23). Для исследований выбран политермический разрез A [60 % (KF)$_2$ + 40 % (CsF)$_2$] – B [60 % (KF)$_2$ + 40 % BaF$_2$], из диаграммы состояния которого (рис. 2.24) найдено содержание фторидов цезия и бария в эвтектике. Исследованием разреза (KF)$_2$ – – K [39%(BaF$_2$ – 61%(CsF)$_2$] (рис. 2.25) определены характеристики эвтектической точки: E 567 при 28% (KF)$_2$, 44 % (CsF)$_2$, 28% BaF$_2$. В системе три поля кристаллизации: фторидов бария, калия и цезия.

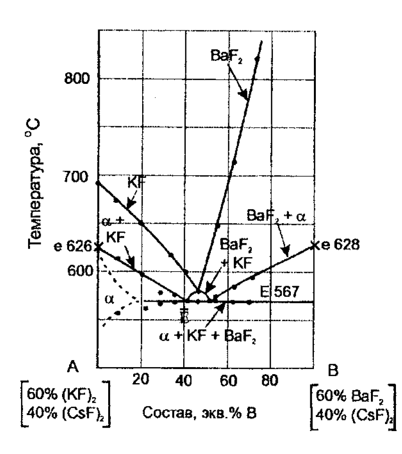
Трехкомпонентная система RbF–CsF–SrF$_2$. В этой системе [62] образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе фторидов рубидия и цезия, кроме того, в двухкомпонентной системе CsF–SrF$_2$ образуется соединение D$_8$ CsSrF$_3$ (рис. 2.26). Диаграмма состояния политермического разреза A [70 % (RbF)$_2$ + 30 % (SrF)$_2$] – B [70 % (CsF)$_2$ + 30 % SrF$_2$] (рис. 2.27) свидетельствует о выклинивании соединения CsSrF$_3$ и образовании точки выклинивания R 653. Исследованием разреза SrF$_2$ – C[36% (RbF)$_2$ – 64% (CsF)$_2$] (рис. 2.28) определены характеристики точки выклинивания R653 при 30 % (RbF)$_2$, 53 % (CsF)$_2$, 17% SrF$_2$. В системе три поля кристаллизации: фторида стронция, соединения CsSrF$_3$ и твердых растворов Rb$_x$Cs$_{1-x}$ F.



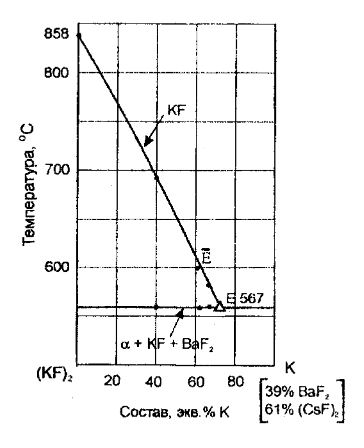
Р и с. 2.22. Политермический разрез (KF)$_2$–C системы KF–CsF–SrF$_2$



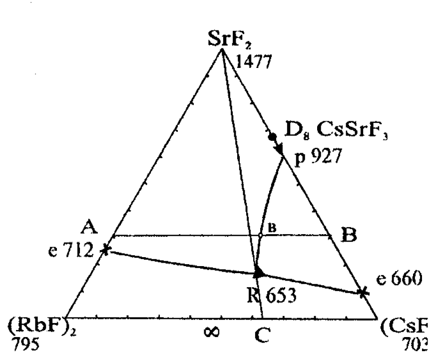
Р и с. 2.23. Фазовый комплекс системы KF–CsF–BaF$_2$



Р и с. 2.24. Политермический разрез A–B системы KF–CsF–BaF$_2$



Р и с. 2.25. Политермический разрез (KF)$_2$ – K системы KF–CsF–BaF$_2$



2.26. Фазовый комплекс системы RbF–CsF–SrF_2

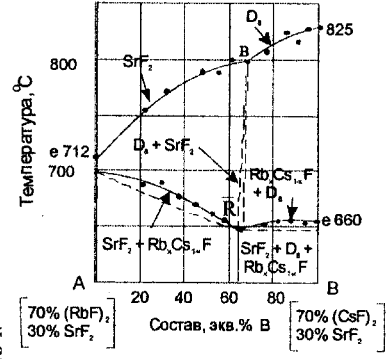
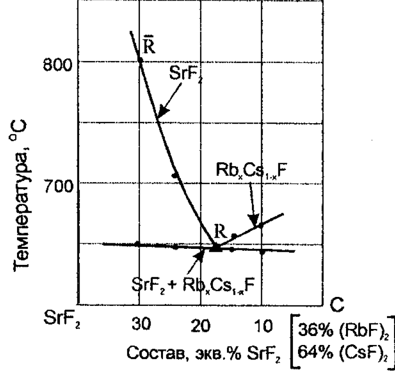
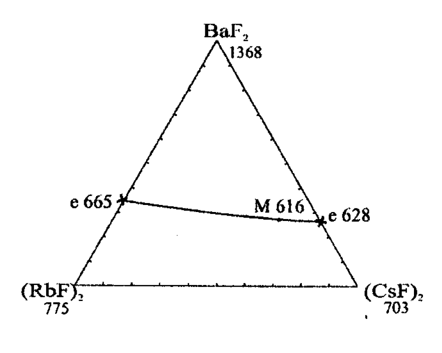


Рис. 2.27. Политермический разрез A–B системы RbF–Cs–SrF_2

Трехкомпонентная система RbF-CsF-BaF_2. Двухкомпонентная система огранения RbF-CsF характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов $Rb_xCs_{1-x}F$, что и определяет характер трехкомпонентной системы RbF-CsF-BaF_2 (рис. 2.29). Определен состав, соответствующий точке минимума M 616 при 13 % $(RbF)_2$, 58%$(CsF)_2$, 29 % BaF_2. В системе два поля кристаллизации: фторида бария и $Rb_xCs_{1-x}F$.



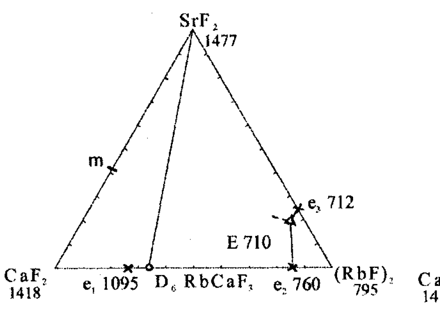
Р и с. 2.28. Политермический разрез SrF_2 – C системы RbF–CsF–SrF_2



Р и с. 2.29. Фазовый комплекс системы RbF–CsF–BaF_2

Трехкомпонентная система RbF-CaF-SrF_2. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.30. Найдены две характеристики эвтектической точки: E 710 при 73% $(RbF)_2$, 4% CaF_2,23 % SrF_2. В системе четыре поля кристаллизации: фторидов кальция, стронция и рубидия и соединения $RbCaF_3$.

Трехкомпонентная система RbF–CaF–BaF_2. Фазовый комплекс этой системы представлен на рис. 2.31. Найдены две характеристики эвтектической точки: E 658 при 62% (RbF)2, 8% CaF2,30 % BaF2. Прогноз остальных частей диаграммы представлен пунктиром.



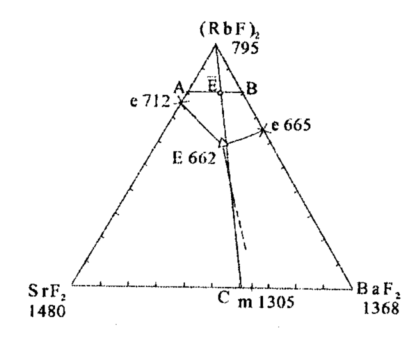
Р и с. 2.30. Фазовый комплекс системы RbF–CaF–SrF_2

Р и с. 2.31. Фазовый комплекс системы RbF–CaF–BaF_2

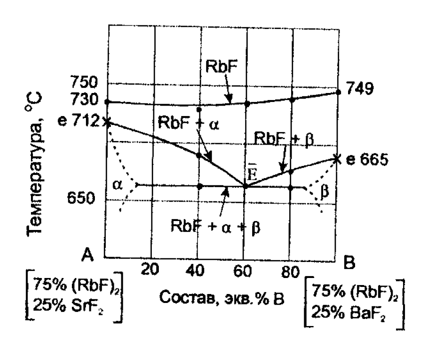
Трехкомпонентная система RbF–SrF–BaF_2. Для исследований системы, фазовый комплекс которой представлен на рис. 2.32, выбран политермический разрез A [75% $(RbF)_2$ + 25% SrF_2] – B [75 % $(RbF)_2$ + 25% BaF_2], диаграмма его состояния которого приведена на рис. 2.33. Пересечением ветвей вторичной и третичной кристаллизации определено содержание фторидов стронция и бария в эвтектической точке. Исследованием разреза $(RbF)_2$ – C[60% $(BaF)_2$ – 40% SrF_2] (рис. 2.34) найдены характеристики эвтектической точки: E 662 при 57% $(RbF)_2$, 17 % SrF_2, 26% BaF_2.

Трехкомпонентная система NaBr–RbBr–$BaBr_2$ [65]. Фазовый комплекс представлен на рис. 2.35. В ограняющих элементах тройной системы содержится два соединения D_{42} – $BaBr_2$·2RbBr и D_{41} –

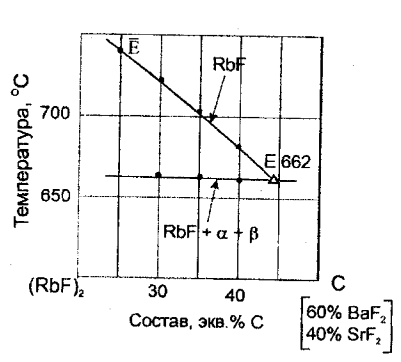
$2BaBr_2{\cdot}RbBr$, которые разбивают треугольник составов на три подсистемы (три симплекса [66]): NaBr–RbBr–D_{42}, NaBr–D_{42}–D_{41} и NaBr–D_{41}–$BaBr_2$. В соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [67–70] для изучения системы выбран разрез AB (A[60 % NaBr, 40 % RbBr] – B[60 % NaBr, 40 % $BaBr_2$]). Из диаграммы состояния политермического разреза AB (рис. 2.36) установлено, что в системе в симплексе NaBr–RbBr–D_{42} образуется тройная эвтектика E_1, в с имплексе NaBr–D_{42}–D_{41} образуется тройная эвтектика E_2 и тройная перитектика P. Состав тройных точек нонвариантных равновесий определен изучением разрезов , NaBr–P_1, NaBr–E_1, NaBr–E_2 (рис. 2.37 – 2.39): E_1 481°C при 40,2 % экв. NaBr; 48,2 % RbBr; 11,6 % $BaBr_2$; E_2 485°C при 36,7 % NaBr; 40,8 % RbBr; 22,5 % $BaBr_2$ и P 488°C при 39,3 % NaBr; 29,7 % RbBr; 31,0 % $BaBr_2$. Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определены мольные энтальпии плавления. $\Delta_m H(E_1) = 21{,}37$ кДж/моль; $\Delta_m H(E_2) = 26{,}99$ кДж/моль.



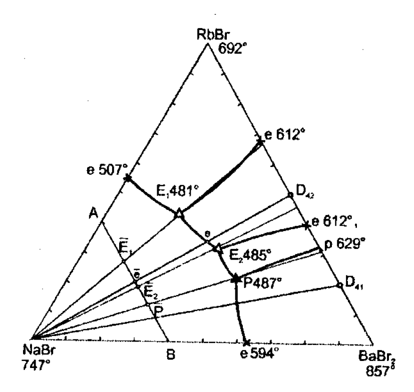
Р и с. 2.32. Фазовый комплекс системы RbF–SrF–BaF_2



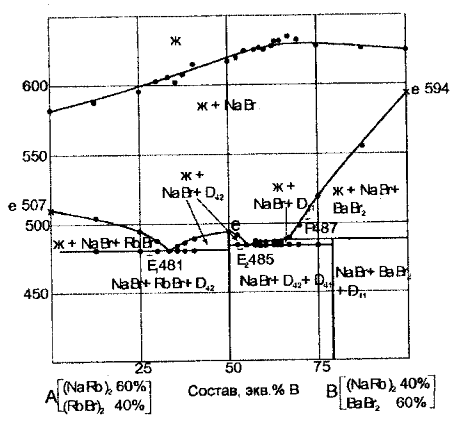
Р и с. 2.33. Политермический разрез A–B системы RbF–SrF–BaF_2



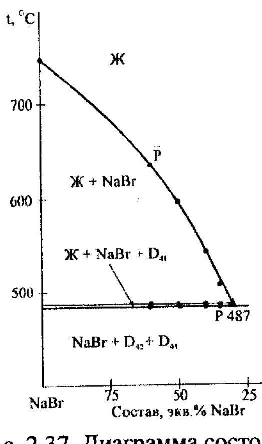
Р и с. 2.34. Политермический разрез RbF–C системы RbF–SrF_2–BaF_2



Р и с. 2.35. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы NaBr–RbBr–$BaBr_2$

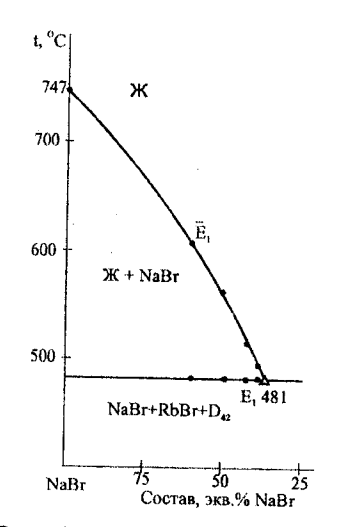


Р и с. 2.36. Диаграмма состояния политермического разреза A–B системы NaBr–RbBr–$BaBr_2$

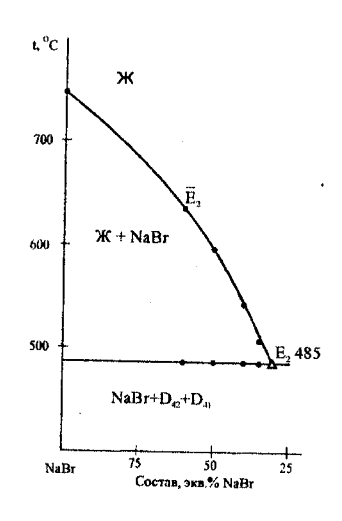


Р и с. 2.37. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr–$\bar{P}$–P системы NaBr–RbBr–$BaBr_2$

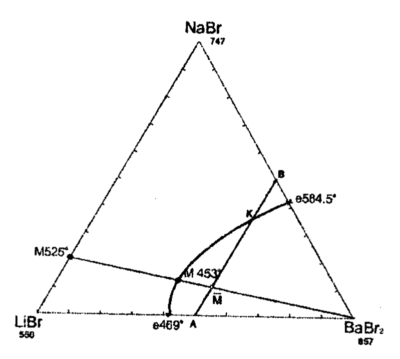
Трехкомпонентная система LiBr–NaBr–$BaBr_2$ [71]. Фазовый комплекс системы LiBr–NaBr–$BaBr_2$ представлен на рис. 2.40. Для изучения фазовых равновесий выбран политермический разрез AB, диаграмма состояния которого представлена на рис. 2.41. По характеру диаграммы состояния систему можно отнести к системе с образованием непрерывного ряда твердых растворов с наличием минимума. Изучением разреза $BaBr_2$ – M (рис. 2.42), исходящего из вершины $BaBr_2$ в направлении проекции минимума, найдены характеристики точки минимума: M 453 °C, 12 % экв. NaBr, 50 % экв. LiBr, 38 % экв. $BaBr_2$. В системе два поля кристаллизации – твердые растворы и $BaBr_2$.



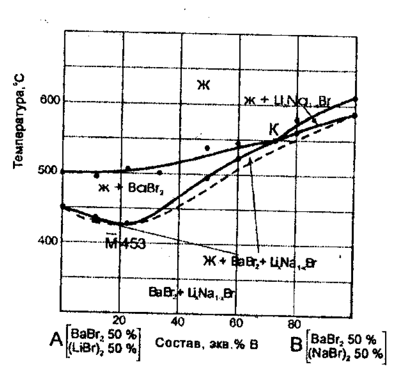
Р и с. 2.38. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr – $\overline{E_1}$ –E1 системы NaBr–RbBr–BaBr2



Р и с. 2.39. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr– $\overline{E_2}$ –E2 системы NaBr–RbBr–BaBr2



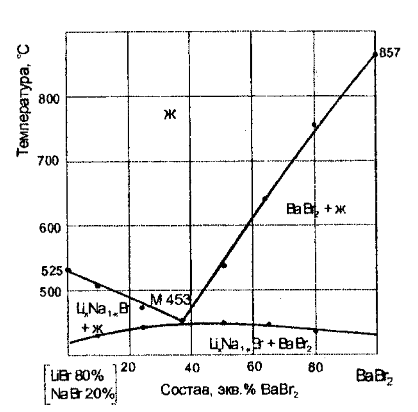
Р и с. 2.40. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы LiBr–NaBr–BaBr2



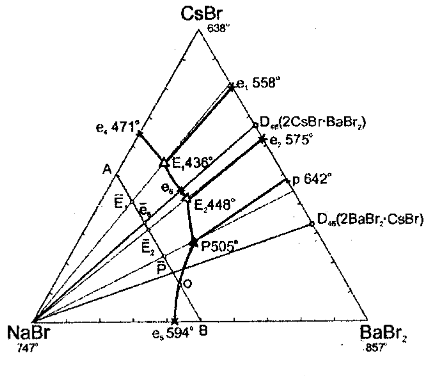
Р и с. 2.41. Диаграмма состояния политермического разреза AB системы LiBr–NaBr–BaBr2

Трехкомпонентная система NaBr–CsBr–BaBr2 [72]. Проекция фазового комплекса системы NaBr–CsBr–BaBr2 с данными по элементам огранения представлена на рис. 2.43. В ограняющей системе CsBr–BaBr2 имеется два соединения: конгруэнтного плавления

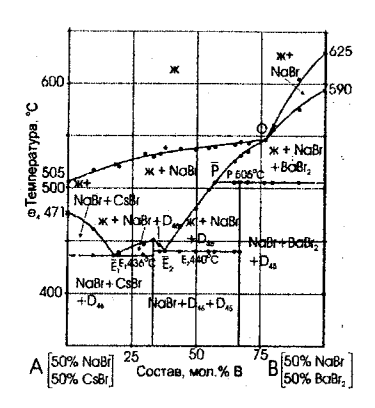
D46–2CsBr·BaBr2 и инконгруэнтного плавления D45–CsBr·BaBr2, которые разбивают трехкомпонентную систему NaBr–CsBr–BaBr2 на три симплекса [66]: NaBr–CsBr–2CsBr·BaBr2, NaBr–2CsBr·BaBr2 – CsBr·BaBr2 и NaBr–CsBr·BaBr2–BaBr2. Для исследования системы выбран политермический разрез AB [50 % NaBr + 50 % CsBr] – [50 % NaBr + 50 %BaBr2] (рис. 2.44). Исследование его позволяет определить соотношение бромидов цезия и бария в двух эвтектических и переходной точках системы. Состав тройных точек нонвариантных равновесий определен изучением разрезов NaBr – $\overline{E_1}$ – E1, NaBr – $\overline{E_2}$ – E2, NaBr – $\overline{P}$ – P (рис. 2.45 – 2.47): E1 436 °С при 35,5 % NaBr; 52,5 % CsBr; 12,0 % BaBr2; E2 440°С при 33,5 % NaBr; 42,1 % CsBr; 24,4 % BaBr2 и P 505 °С при 39,0 % NaBr; 26,8 % CsBr; 34,2 % BaBr2. Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определены мольные энтальпии плавления. В качестве эталонного вещества использовали $K_2Cr_2O_7$, полиморфный переход при 397 °С, $\Delta_m H$ = 36,83 кДж/моль [57]. $\Delta_m H$ (E1) = 16,25 кДж/моль; $\Delta_m H$ (E2) = 13,81 кДж/моль.



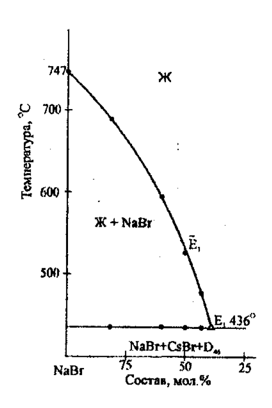
Р и с. 2.42. Диаграмма состояния политермического разреза BaBr2 – M системы LiBr–NaBr–BaBr2



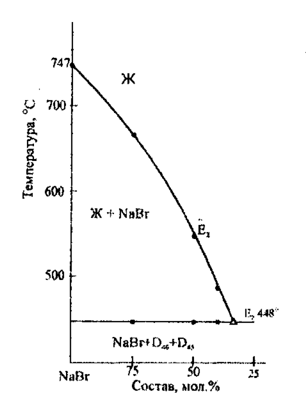
Р и с. 2.43. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы NaBr–CsBr–BaBr2



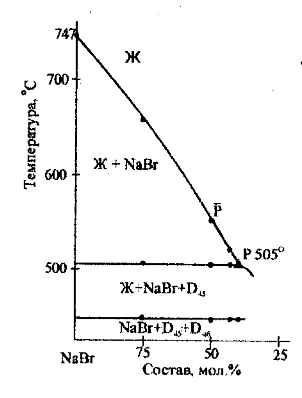
Р и с. 2.44. Диаграмма состояния политермического разреза A – B системы NaBr–CsBr–BaBr2



Р и с. 2.45. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr–$\overline{E_1}$–E₁ системы NaBr–CsBr–BaBr₂



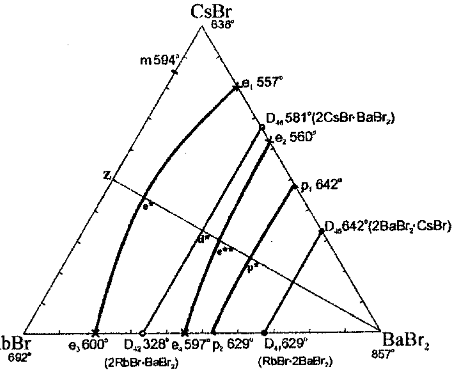
Р и с. 2.46. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr–$\overline{E_2}$ – E₂ системы NaBr–CsBr–BaBr₂



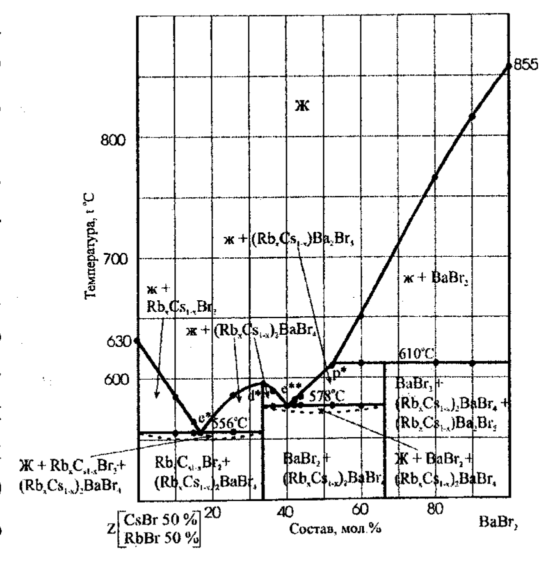
Р и с. 2.47. Диаграмма состояния нонвариантного разреза NaBr–$\overline{P}$–P системы NaBr–CsBr–BaBr₂

Трехкомпонентная система CsBr–RbBr–BaBr₂. Фазовый комплекс этой системы представлен на рис. 2.48. Две ограняющие двухкомпонентные системы CsBr–BaBr₂ и RbBr–BaBr₂ эвтектического типа с двумя соединениями (конгруэнтного плавления: D₄₂–2RbBr·BaBr₂, D₄₁–2CsBr·BaBr₂ и инконгруэнтного плавления:

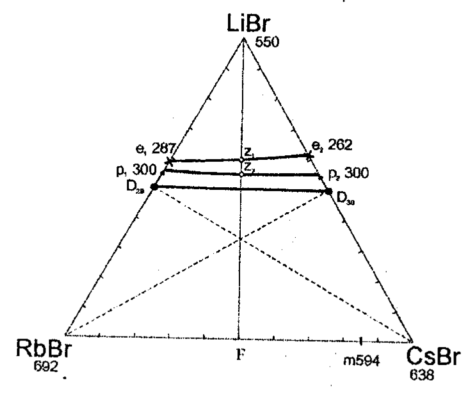
D₄₆–RbBr·2BaBr₂, D₄₅–CsBr·2BaBr₂), а третья ограняющая двухкомпонентная система CsBr–RbBr с образованием ряда непрерывных твердых растворов. Фазовый комплекс системы CsBr–RbBr–BaBr₂ разбивается на три подсистемы (три симплекса [66]): CsBr–D₄₂–D₄₁–RbBr, D₄₂–D₄₆–D₄₅–D₄₁ и D₄₆–BaBr₂–D₄₅. Изучением разреза BaBr₂–Z [50 % RbBr, 50 % CsBr], исходящего из вершины BaBr₂ (рис. 2.49), найдены точки пересечения его с моновариантными кривыми. Точка S₁ (41,5 % CsBr; 41,5 % RbBr; 17,5 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой e₁ – e₃ с разрезом Z – BaBr₂. Точка S₂ (30 % CsBr; 30 % RbBr; 40 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой e₂ – e₄ с разрезом Z – BaBr₂. Точка S₃ (24 % CsBr; 24 % RbBr; 52 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой p₁ – p₂ с разрезом Z – BaBr₂.



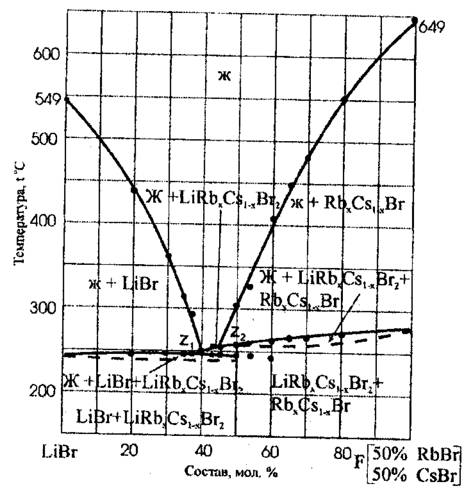
Р и с. 2.48. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы CsBr–RbBr–BaBr₂



Р и с. 2.49. Диаграмма состояния политермического разреза BaBr₂–Z системы CsBr–RbBr–BaBr₂



Р и с. 2.50. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы LiBr–CsBr–RbBr



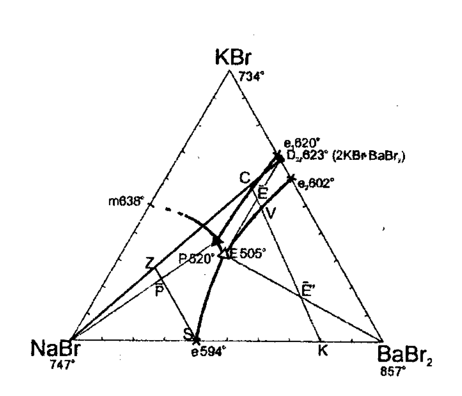
Р и с. 2.51. Диаграмма состояния политермического разреза LiBr–F системы LiBr–CsBr–RbBr

Трехкомпонентная система LiBr–CsBr–RbBr. Проекция фазового комплекса системы LiBr–CsBr–RbBr с данными по элементам огранения представлена на рис. 2.50. Две ограняющие двухкомпонентные системы LiBr–CsBr и LiBr–RbBr эвтектического типа с образованием соединений инконгруэнтного плавления. В системе LiBr–CsBr D_{30}–LiBr·CsBr, в системе LiBr–RbBr D_{29}–LiBr·RbBr. Система CsBr–RbBr характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Существуют различные варианты разбиения фазового комплекса системы на симплексы [66]. В первом варианте система разбивается на три симплекса LiBr–D_{29}–D_{30}, D_{29}–D_{30}–RbBr, D_{29}–CsBr–RbBr. Второй вариант: LiBr–D_{29}–D_{30}, D_{30}–D_{29}–CsBr, D_5–RbBr–CsBr. Изучением разреза LiBr–F [50 % RbBr; 50 % CsBr], исходящего из вершины LiBr (рис. 2.51) найдены точки пересечения его с моновариантными кривыми. Точка Z_1 (20,0 % CsBr; 20,0 % RbBr; 60,0 % LiBr) – точка

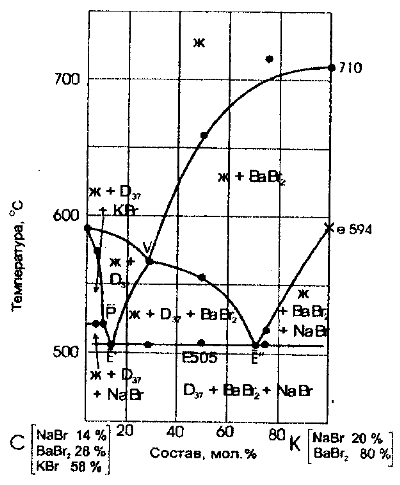
пересечения моновариантной кривой e_1 – e_2 с разрезом LiBr – F. Точка Z_2 (22,5 % CsBr; 22,5 % RbBr; 55,0 % LiBr) – точка пересечения моновариантной кривой p_1 – p_2 с разрезом LiBr – F.

Трехкомпонентная система NaBr–KBr–BaBr₂. Проекция фазового комплекса системы NaBr–KBr–$BaBr_2$ представлена на рис. 2.52. Две ограняющие двухкомпонентные системы NaBr–$BaBr_2$ и KBr–$BaBr_2$ эвтектического типа. В системе KBr–$BaBr_2$ образуется соединение конгруэнтныго плавления D_{37}–K_2BaBr_4. В системе NaBr–KBr образуются непрерывные ряды твердых растворов. Фазовый комплекс системы NaBr–KBr–$BaBr_2$ разбивается на два симплекса [66]: NaBr–$BaBr_2$–D_{37} и D_{37}–KBr–NaBr. Для изучения системы в соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [67–70] выбраны политермические разрезы C – K (C[14 % NaBr; 58 % KBr; 28 % $BaBr_2$] – K[20 % NaBr; 80 % $BaBr_2$]) (рис. 2.53) и Z – S (Z[60 % NaBr; 40 % $BaBr_2$] – S[60 % NaBr; 27 % KBr; 13 % $BaBr_2$]) (рис. 2.54) в симплексе NaBr–$BaBr_2$–D_{37}. Изучением разреза доказано, что в этом симплексе образуется тройная эвтектическая и перетектическая точки. Определены направления на тройную эвтектическую точку. Найдены характеристики (координата и температура плавления) тройной эвтектической точки: E 505 °C при 36 % NaBr, 30,7 % KBr, 33,3 % $BaBr_2$. Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, определена мольная энтальпия плавления. $\Delta_m H$ (E) = 23,43 кДж/моль.

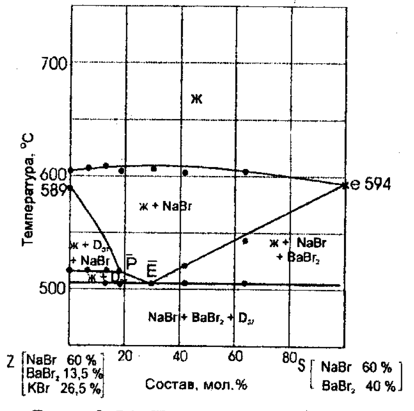
Трехкомпонентная система NaBr–KBr–RbBr. Фазовый комплекс системы NaBr–KBr–RbBr с элементами огранения представлен на рис. 2.55. Ограняющие двухкомпонентные системы NaBr–KBr и KBr–RbBr относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов с минимумом. Система NaBr – RbBr эвтектического типа. В системе NaBr–KBr–RbBr образуются непрерывные ряды твердых растворов.



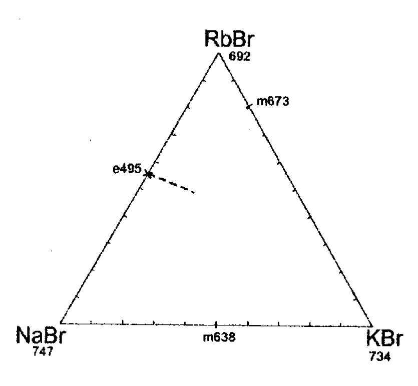
Р и с. 2.52. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы NaBr–KBr–BaBr2



Р и с. 2.53. Диаграмма состояния политермического разреза C–K системы NaBr–KBr–BaBr2



Р и с. 2.54. Диаграмма состояния политермического разреза Z–S системы NaBr–KBr–BaBr2



Р и с. 2.55. Концентрационный треугольник системы NaBr–KBr–RbBr

Трехкомпонентная система NaBr–KBr–CsBr. Треугольник составов трехкомпонентной системы NaBr–KBr–CsBr представлен на рис. 2.56. По характеру морфологии ликвидуса данную систему следует отнести к системам переходного типа от эвтектики к ми-

нимуму. На основании анализа политермического разреза A–B (рис. 2.57) можно сделать вывод о наличии двух моновариантных кривых, выходящих из тройной эвтектики в направлении m 638 и m 564, которые предположительно распадаются. В системе моновариантная кривая e 460 – E 452 не распадается. В солидусе фиксируются термоэффекты при постоянной температуре, характерные для эвтектической кристаллизации. Изучением политермического разреза KBr-C (рис. 2.58) определены характеристики эвтектики: E 452°C, 20% KBr, 48 % CsBr, 32 % NaBr.

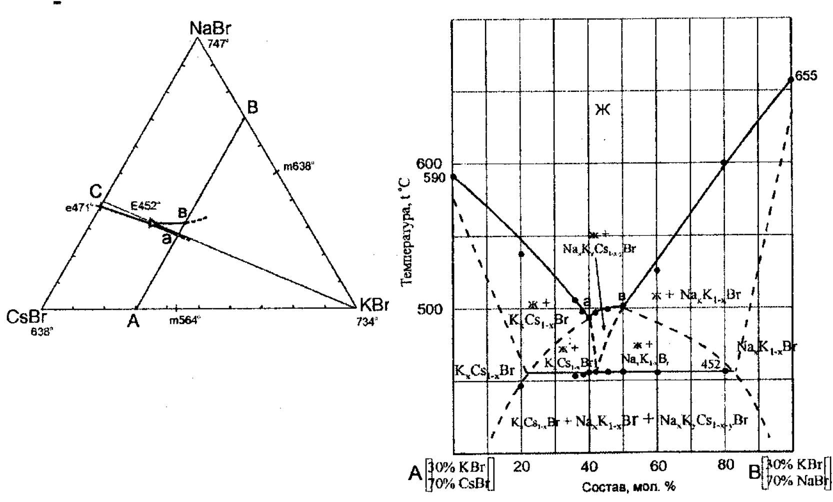
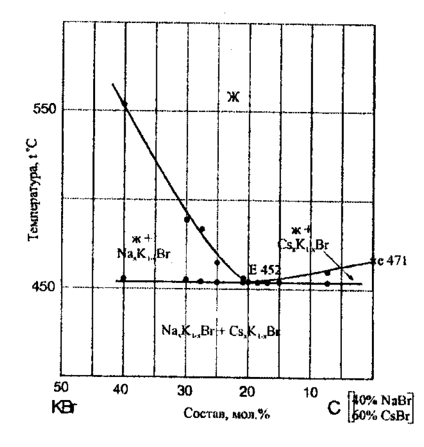


Рис. 2.56. Концентрационный треугольник системы NaBr–KBr–CsBr

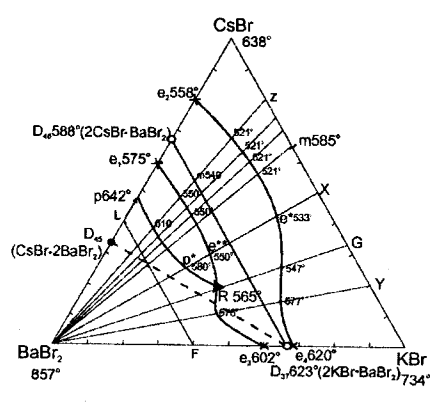
Рис. 2.57. Диаграмма состояния политермического разреза A–B системы NaBr–KBr–CsBr

Трехкомпонентная система CsBr–KBr–BaBr$_2$. Треугольник составов трехкомпонентной системы KBr–CsBr–BaBr$_2$ представлен на рис. 2.59. Ограняющие двухкомпонентные системы KBr–BaBr$_2$ и CsBr–BaBr$_2$ – эвтектического типа. Система CsBr–BaBr$_2$ содержит два соединения: D_{46}–BaBr$_2$·2CsBr (конгруэнтного плавления) и D_{45}–2BaBr$_2$·CsBr (инконгруэнтного плавления). В системе KBr–BaBr$_2$ образуется соединение 2KBr·BaBr$_2$ (D_{37}), которое по характеру

плавления является промежуточным между конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся. В трехкомпонентной системе KBr–CsBr–$BaBr_2$ имеется единственный вариант разбиения ее на симплексы [66]: KBr–D_{37}–D_{46}–CsBr, D_{37}–D_{45}–D_{46} и D_{45}–D_{37}–$BaBr_2$. В соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [67–70] для изучения системы выбрано несколько разрезов.



Р и с. 2.58. Диаграмма состояния политермического разреза KBr–C системы NaBr–KBr–CsBr

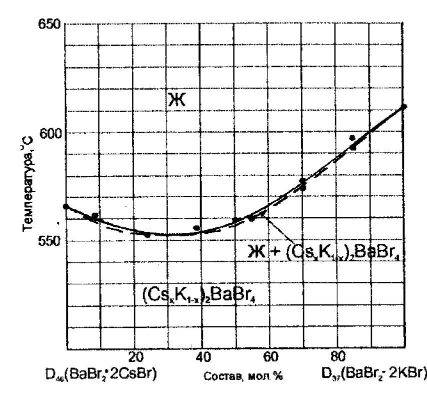


Р и с. 2.59. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы KBr–CsBr–$BaBr_2$

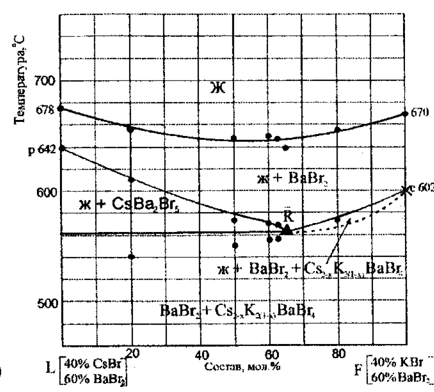
Исследован разрез D_{46} – D_{37} (D_{46} – $BaBr_2$·2CsBr (33,3 % $BaBr_2$; 66,6 % CsBr), D_{37} – (33,3 % $BaBr_2$; 66,6 % KBr)), являющийся псевдодвойной системой, образованной двумя соединениями (см. рис. 2.60). Исследованием этого разреза доказано, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов «поясного» типа с минимумом 552 °С.

Исследованием разреза L–F (L[60% $BaBr_2$; 40% CsBr] – F[60% $BaBr_2$; 40% KBr]) также доказано, что в трехкомпонентной системе KBr–CsBr–$BaBr_2$ образуются твердые растворы и найдено направление на точку выклинивания R (см. рис. 2.61).

Исследованием дополнительного разреза $BaBr_2$–G (35 % CsBr; 65 % KBr) найдена точка выклинивания R: 565 °С, мол.% $BaBr_2$; мол.% KBr; мол.% CsBr (см. рис. 2.62).



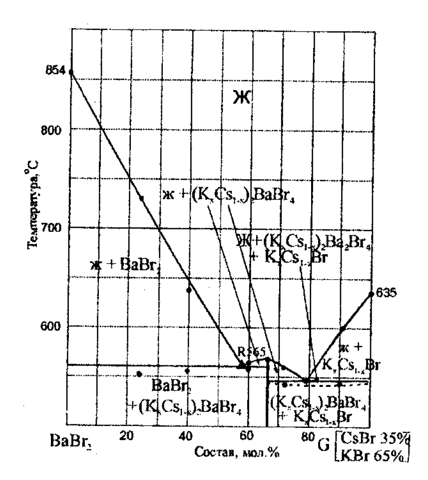
Р и с. 2.60. Диаграмма состояния политермического разреза D_{46}–D_{37} системы KBr–CsBr–$BaBr_2$



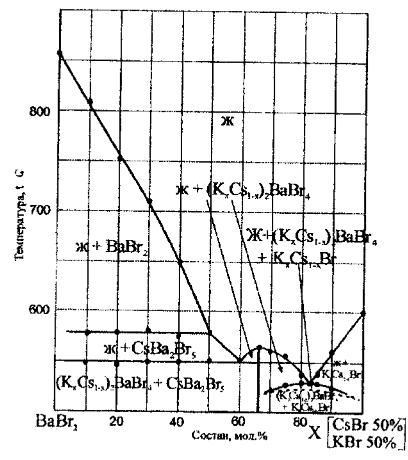
Р и с. 2.61. Диаграмма состояния политермического разреза L–F системы KBr–CsBr–$BaBr_2$

Исследованием разреза $BaBr_2$–X (50 % CsBr, 50 % KBr), исходящего из вершины $BaBr_2$ треугольника составов трехкомпонентной системы KBr–CsBr–$BaBr_2$ найдены точки пересечения этого разреза с моновариантными кривыми (см. рис. 2.63). Точка e^* (41,25 % CsBr; 41,25 % KBr; 17,5 % $BaBr_2$) на политермическом разрезе $BaBr_2$–X (см. рис. 2.63) соответствует точке пересечения разреза $BaBr_2$–X с моновариантной кривой e_2–e_4 на треугольнике составов (см. рис. 2.59), точка e^{**} (30 % CsBr; 30 % KBr; 40 % $BaBr_2$) на политермическом разрезе $BaBr_2$–X (см. рис. 2.63) соответствует точке пересечения разреза $BaBr_2$–X с моновариантной кривой e_1–e_3 на треугольнике составов (см. рис. 2.59). Точка p* (25 % CsBr; 25 % KBr; 50 % $BaBr_2$) на политермическом разрезе $BaBr_2$–X (см. рис. 2.63) – точка пересечения моновариантной кривой p_1–R с разрезом $BaBr_2$–X на треугольнике составов (см. рис. 2.59).

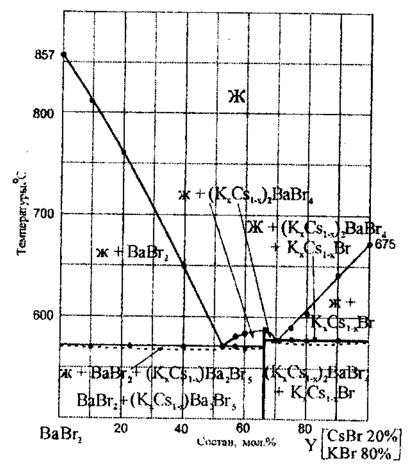
Изучением разрезов $BaBr_2$ – Y (20 % CsBr, 80 % KBr) и $BaBr_2$ – Z (80 % CsBr, 20 % KBr) найдены точки пересечения моновариантных кривых с этими разрезами и температуры в точках на моновариантных кривых (рис. 2.64, 2.65).



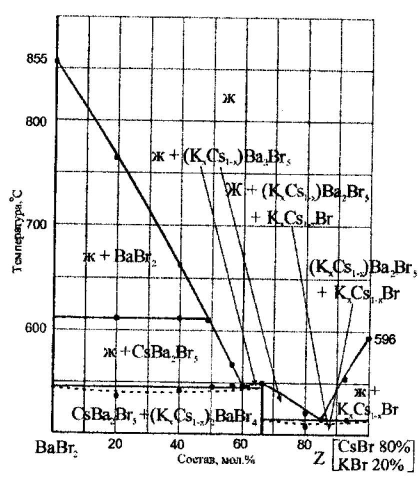
Р и с. 2.62. Диаграмма состояния политермического разреза $BaBr_2$–G системы KBr–$CsBr$–$BaBr_2$



Р и с. 2.63. Диаграмма состояния политермического разреза $BaBr_2$–X системы KBr–$CsBr$–$BaBr_2$

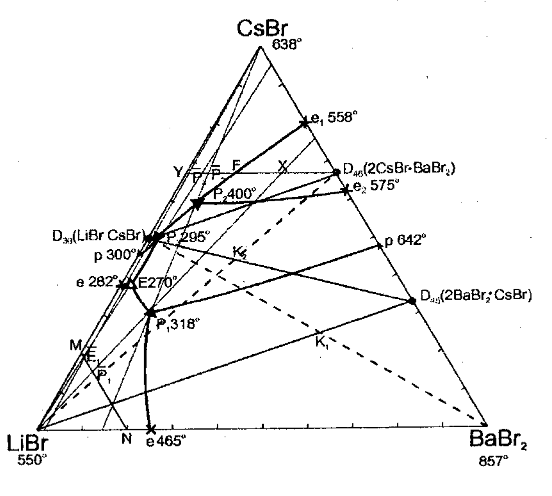


Р и с. 2.64. Диаграмма состояния политермического разреза BaBr2–Y системы KBr–CsBr–BaBr2



Р и с. 2.65. Диаграмма состояния политермического разреза $BaBr_2$–Z системы KBr–$CsBr$–$BaBr_2$

Трехкомпонентная система $LiBr$–$CsBr$–$BaBr_2$. Проекция ее фазового комплекса с данными по элементам огранения представлена на рис. 2.66. В ограняющей системе $CsBr$–$BaBr_2$ имеется два соединения: конгруэнтного плавления – D_{46} ($2CsBr{\cdot}BaBr_2$) и инконгруэнтного плавления – D_{45} ($CsBr{\cdot}2BaBr_2$), в системе $LiBr$–$CsBr$ одно соединение инконгруэнтного плавления D_{30} ($LiBr{\cdot}CsBr$). Наличие соединений $2CsBr{\cdot}BaBr_2$, $CsBr{\cdot}BaBr_2$ и $LiBr{\cdot}CsBr$ в двухкомпонентных системах огранения системы $LiBr$–$CsBr$–$BaBr_2$ обуславливает возможность протекания реакций обмена:



Р и с. 2.66. Концентрационный треугольник системы $LiBr$–$CsBr$–$BaBr_2$

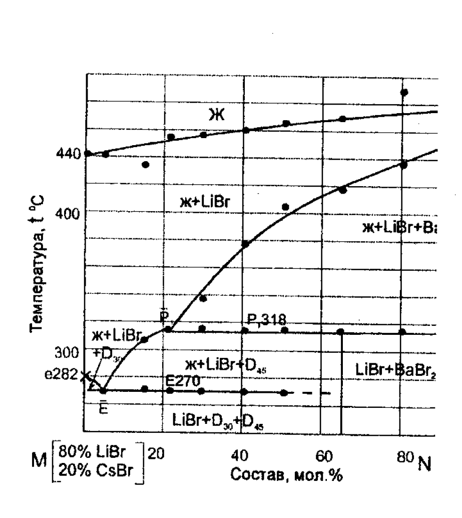
$$LiBr{\cdot}CsBr + 2BaBr_2 \rightleftarrows CsBr{\cdot}2BaBr_2 + LiBr \text{ (точка } K_1 \text{ на рис. 2.66)}$$

$$3LiBr + 2(2CsBr{\cdot}BaBr_2) \rightleftarrows CsBr{\cdot}2BaBr_2 + 3(LiBr{\cdot}CsBr)$$

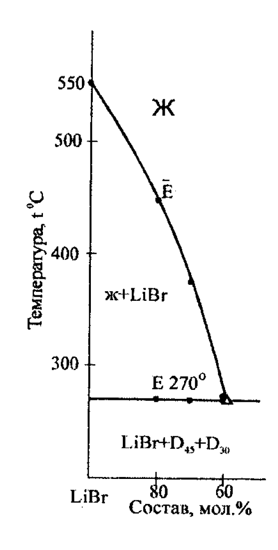
(точка K_2 на рис. 2.66).

Система разбивается на четыре симплекса [66]: $LiBr$–$BaBr_2$–D_{45}, $LiBr$–D_{45}–D_{46}, D_{46}–D_{45}–D_{30} и $CsBr$–D_{45}–D_{30}. Данное разбиение подтверждено РФА [60]. Для исследования системы выбран политермический разрез M–N (M[80 % LiBr + 20 % CsBr] – N[80 % LiBr + 20 %$BaBr_2$]) (рис. 2.67). Исследование политермического разреза M–N позволяет определить соотношение бромидов цезия и бария в эвтектической и одной переходной точках системы. Состав тройных точек нонвариантных равновесий определен изучением разрезов LiBr – $\bar{E}$ – E, LiBr – $\bar{P}_1$–P_1 (рис. 2.68 – 2.69): E 270 °C при 59,0 %

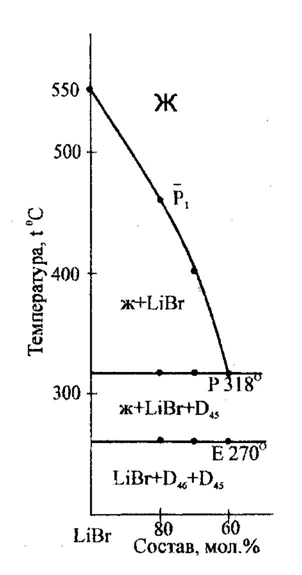
LiBr; 38,9 % CsBr; 2,1 % $BaBr_2$; и P_1 318°C при 60,0 % LiBr; 31,0 % CsBr; 9,0 % $BaBr_2$. Исследованием разреза X–Y (X[66,6 % CsBr + 33,3 % $BaBr_2$] – Y[66,6 % CsBr + 33,3 % LiBr]) (рис. 2.70) найдено соотношение бромидов цезия и бария в переходных точках системы P_2 и P_3. Состав тройных перитектических точек P_2 и P_3 определен изучением разрезов CsBr – $\overline{P}_2$– P_2 (см. рис. 2.71): P_2 295 °С при 60,0 % CsBr; 33,0 % LiBr; 7 % $BaBr_2$. *CsBr* – $\overline{P}_3$– P_3 (см. рис. 2.72): P_3 318 °С при 51,0 % CsBr; 47,5 % LiBr; 1,5 % $BaBr_2$. Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, определена мольная энтальпия плавления. В качестве эталонного вещества использовали $NaNO_3$, фазовый переход при 306,5 °С, $\Delta_m H$ = 15,086 кДж/моль [57]. $\Delta_m H(E_1)$ = 11,08 кДж/моль.



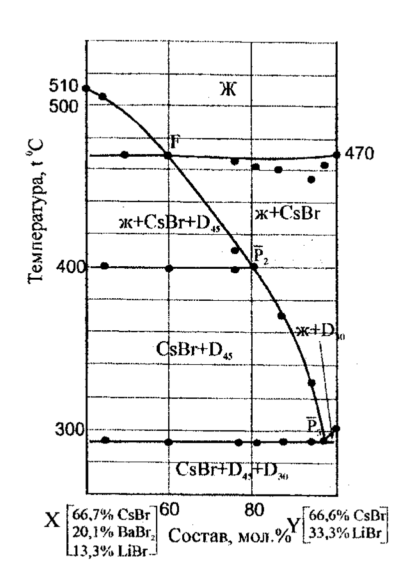
Р и с. 2.67. Диаграмма состояния политермического разреза M–N системы LiBr–CsBr–$BaBr_2$



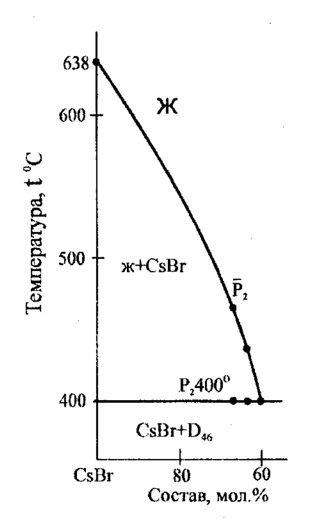
Р и с. 2.68. Диаграмма состояния нонвариантного разреза LiBr–$\overline{E}$–E системы LiBr–CsBr–$BaBr_2$



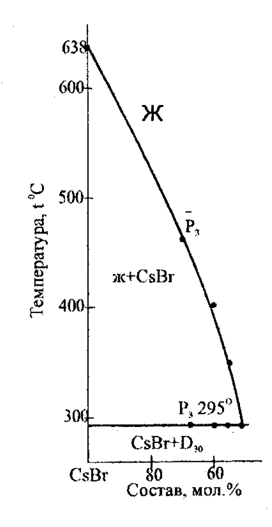
Р и с. 2.69. Диаграмма состояния нонвариантного разреза LiBr–$\overline{P}_1$–P1 системы LiBr–CsBr–BaBr2



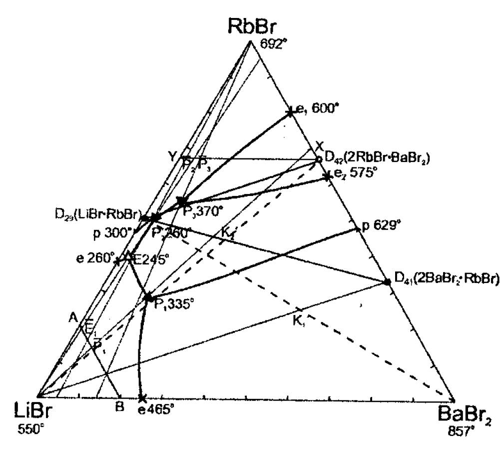
Р и с. 2.70. Диаграмма состояния политермического разреза X–Y системы LiBr–CsBr–$BaBr_2$



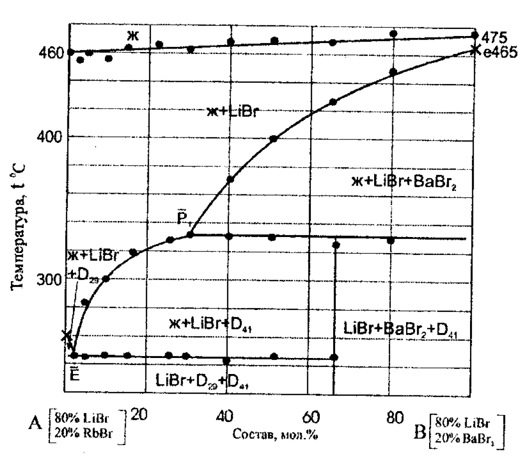
Р и с. 2.71. Диаграмма состояния нонвариантного разреза CsBr–$\overline{P}_2$–P_2 системы LiBr–CsBr–$BaBr_2$



Р и с. 2.72. Диаграмма состояния нонвариантного разреза CsBr–$\overline{P}_3$–P_3 системы LiBr–CsBr–BaBr2



Р и с. 2.73. Концентрационный треугольник системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$



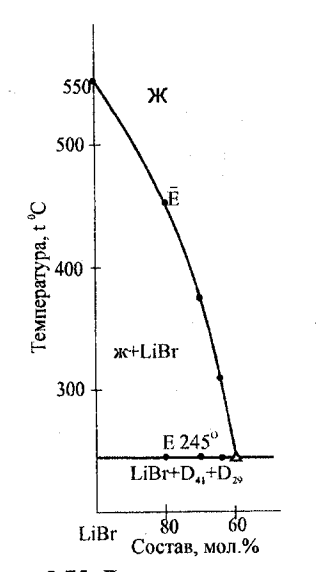
Р и с. 2.74. Диаграмма состояния политермического разреза А–В системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$

Трехкомпонентная система $LiBr–RbBr–BaBr_2$. Проекция фазового комплекса системы LiBr–RbBr–BaBr2 с данными по элементам огранения представлена на рис. 2.73. В ограняющей системе RbBr–BaBr2 имеется два соединения: конгруэнтного плавления – D42 (2RbBr·BaBr2) и инконгруэнтного плавления – D41 (RbBr·2BaBr2), в системе LiBr–RbBr одно соединение инконгруэнтного плавления D29 (LiBr·RbBr). Наличие соединений 2RbBr ·BaBr2, RbBr·BaBr2 и LiBr ·RbBr в двухкомпонентных системах огранения системы LiBr–RbBr–BaBr2 обуславливает возможность протекания реакций обмена:

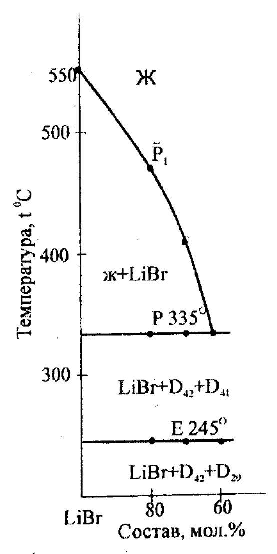
$LiBr·RbBr + 2BaBr_2 \rightleftarrows RbBr·2BaBr_2 + LiBr$ (точка K_1 на рис. 2.73);

$3LiBr + 2(2RbBr·BaBr_2) \rightleftarrows RbBr·2BaBr_2 + 3 (LiBr· RbBr)$ (точка K_2 на рис. 2.73). Система разбивается на четыре симплекса [66]: $LiBr–BaBr_2–D_{41}$, $LiBr–D_{41}–D_{42}$, $D_{42}–D_{41}–D_{29}$ и $RbBr–D_{41}–D_{29}$. Для исследования системы выбран политермический разрез M–N (M[80 % LiBr + 20 % RbBr] – N[80 % LiBr + 20 %$BaBr_2$]) (рис. 2.74). Исследование политермического разреза MN

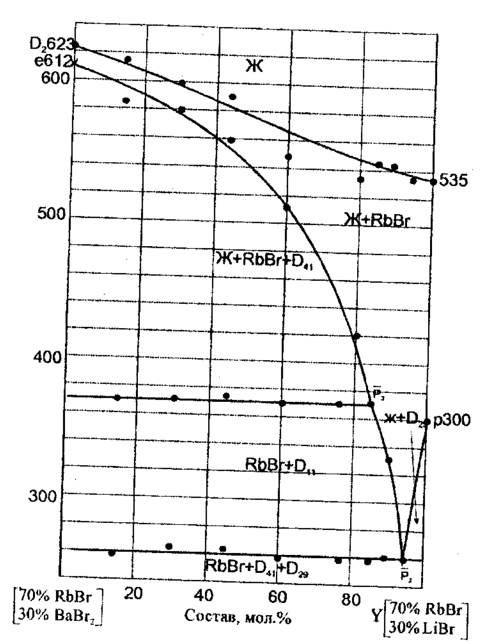
позволяет определить соотношение бромидов рубидия и бария в эвтектической и одной переходной точках системы. Состав тройных точек нонвариантных равновесий определен изучением разрезов LiBr – $\bar{E}$ – E, LiBr – $\bar{P}_1$–P_1 (рис. 2.75, 2.76): E 270 °C при 60,0 % LiBr; 38,0 % RbBr; 2,0 % $BaBr_2$; и P_1 318°C при 60,0 % LiBr; 30,0 % RbBr; 10,0 % $BaBr_2$. Исследованием разреза XY (X[70,0 % RbBr + 30,0 % $BaBr_2$] – Y[70,0 % RbBr + 30,0 % LiBr]) (рис. 2.77) найдено соотношение бромидов рубидия и бария в переходной точке системы P_3. Состав тройных перитектических точек P_2 и P_3 определен изучением разрезов RbBr – $\bar{P}_2$ – P_2 (рис. 2.78): P_3 260°C при 50,0 % RbBr; 47,5 % LiBr; 2,5 % $BaBr_2$ RbBr – $\bar{P}_3$ – P_3 (рис. 2.79): P_3 370°C при 55,0 % RbBr; 38,3 % LiBr; 6,7 % $BaBr_2$. Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, определена мольная энтальпия плавления. В качестве эталонного вещества использовали $NaNO_3$, фазовый переход при 306,5 °C, Δ_mH = 15,086 кДж/моль [57], $\Delta_mH(E_1)$ =10,40 кДж/моль.



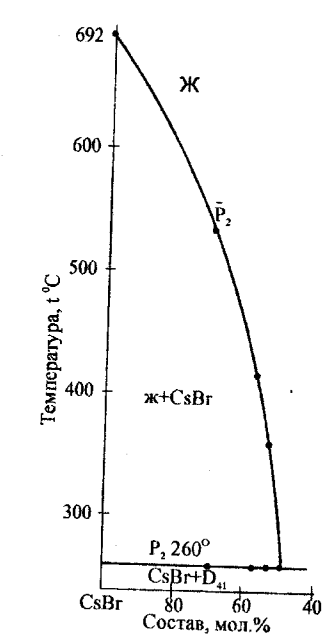
Р и с. 2.75. Диаграмма состояния нонвариантного разреза LiBr–$\bar{E}$–E системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$



Р и с. 2.76. Диаграмма состояния нонвариантного разреза LiBr–$\bar{P}_1$–P_1 системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$



Р и с. 2.77. Диаграмма состояния политермического разреза X–Y системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$



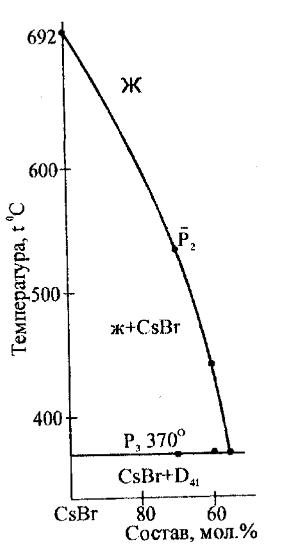
Р и с. 2.78. Диаграмма состояния нонвариантного разреза $RbBr–\overline{P_2}–P_2$ системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$

2.2.3. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ

Трехкомпонентная взаимная система K, Rb||F, I [46]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.80. Диагональные сечения системы K, Rb||F, I – KF-RbI и KI–RbF, представленные (рис. 2.81–2.82), по характеру ликвидуса соответствуют эвтектическим системам, однако, в солидусе отсутствует постоянная температура кристаллизации, характерная для систем эвтектического типа. Такая картина характерна для образовании непрерывных рядов твердых растворов в обратимо-взаимных системах.

Ликвидус системы состоит из двух полей кристаллизации – непрерывных рядов твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия и непрерывных рядов твердых растворов на основе йоди-

дов калия и рубидия. Из диаграммы состояния диагонального политермического сечения KF–RbI (см. рис. 2.81) определена точка пересечения ***N*** диагонали с линией моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации твердых растворов $K_xRb_{1-x}F$ и $K_xRb_{1-x}I$. Ей соответствует состав 33 % мол. KF при температуре 517 °C. Политермическое сечение KI–RbF (см. рис. 2.82) позволяет определить точку пересечения K диагонали с моновариантной кривой. Состав точки K 33 % мол. RbF при температуре 531 °C. По данным диагональных разрезов и двойных систем, на рис. 2.80 построены изотермы.

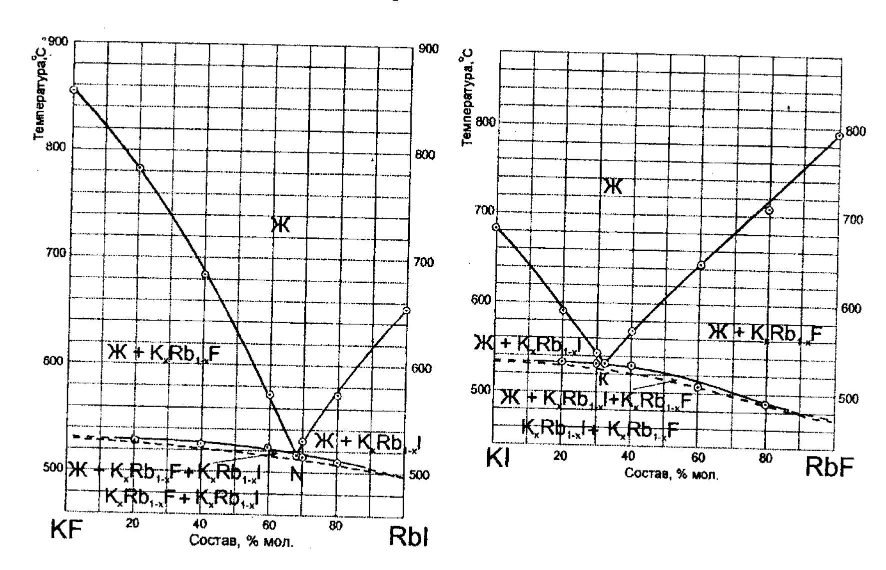


Р и с. 2.79. Диаграмма состояния нонвариантного разреза $RbBr–\overline{P_3}–P_3$ системы $LiBr–RbBr–BaBr_2$

Р и с. 2.80. Четырехугольник составов взаимной системы K, Rb||F, I

Трехкомпонентная взаимная система K, Rb||F, Br [73]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.83. Система аналогична трехкомпонентной системе K, Rb||F, I. Исследованы диагональные сечения системы KF-RbBr и KBr–RbF, представленные на рис. 2.84 – 2.85. По характеру ликвидуса и отсутствию постоянной

температуры кристаллизации в солидусе на диаграммах состояния диагональных сечений, трехкомпонентную взаимную систему K, Rb || F, Br следует отнести к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов.

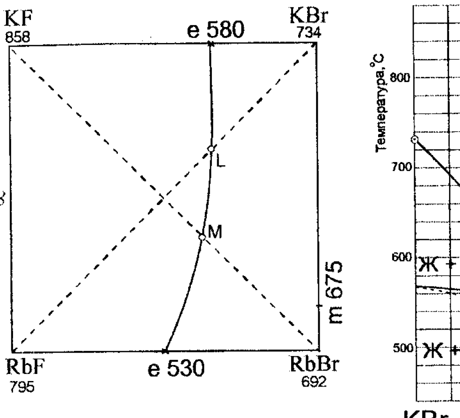


Р и с. 2.81. Диагональное сечение KF–RbI трехкомпонентной взаимной системы K, Rb||F, I

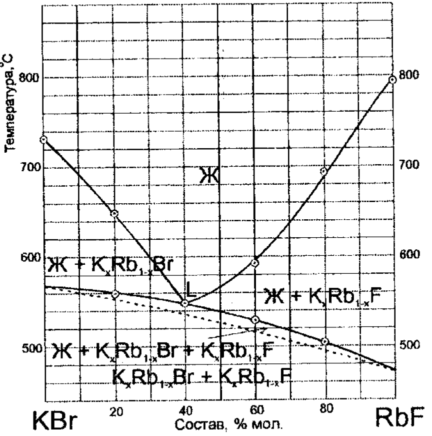
Р и с. 2.82. Диагональное сечение KI–RbF трехкомпонентной взаимной системы K, Rb||F, I

Трехкомпонентная взаимная система Na, Rb||F, I (рис. 2.86). Система Na, Rb||F, I является необратимо-взаимной [70]. На диаграмме состояния квазибинарной системы NaF–RbI (рис. 2.87), являющейся стабильной диагональю, фиксируется эвтектическая кристаллизация при температуре 618^{0}C, 91% RbI. Явление смещения стабильной диагонали не наблюдается, так как кристаллизация тройной эвтектики E_1 или E_2 на кривой охлаждения не фиксируется. Построена диаграмма состояния метастабильной диагонали NaI–RbF (рис. 2.88), дальнейшим изучением политермических разрезов, выходящих из вершины NaF и проходящих через точки пересечения вторичной кристаллизации на диагонали NaI–RbF, определены характеристики эвтектических точек: E_1 465^{0}C, 4 % NaF,

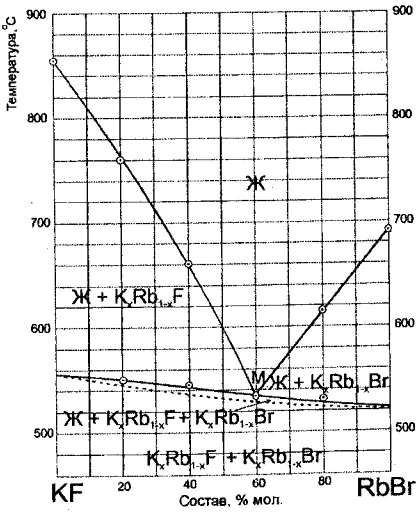
50% RbI, 46 % NaI в стабильном треугольнике NaF–NaI–RbI; E_2 485^{0}C, 5 % NaF, 60 % RbI, 35 % RbF в стабильном треугольнике NaF–RbF–RbI.



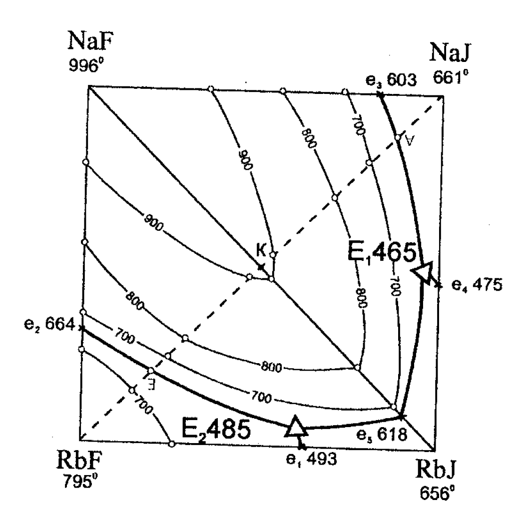
Р и с. 2.83. Четырехугольник составов взаимной системы K, Rb||F, Br



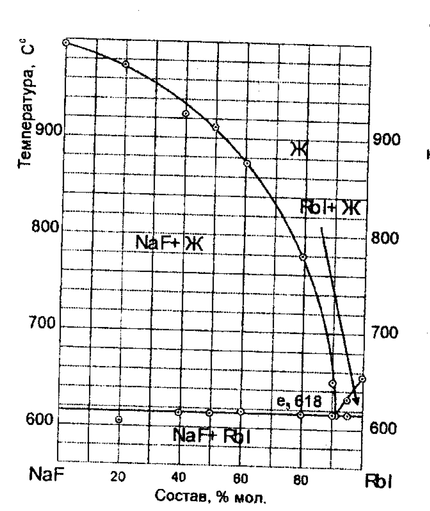
Р и с. 2.84. Диагональное сечение KBr–RbF взаимной системы K, Rb||F, Br



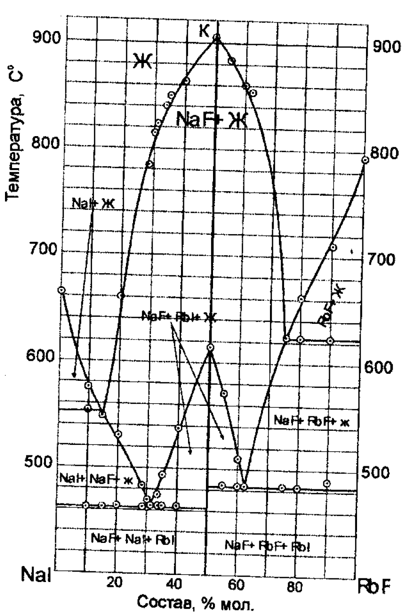
Р и с. 2.85. Диагональное сечение KF–RbBr взаимной системы K, Rb||F, Br



Р и с. 2.86. Система Na, Rb||F, I



Р и с. 2.87. Диагональное сечение NaF–RbI взаимной системы Na, Rb||F, I



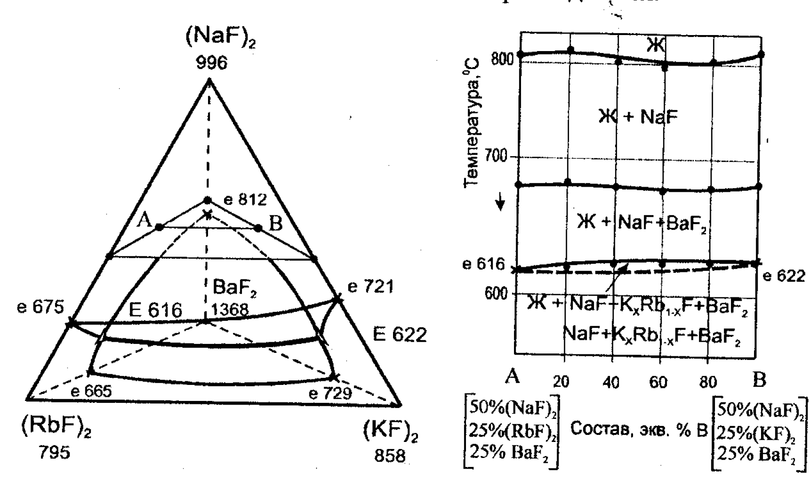
Р и с. 2.88. Диагональное сечение NaI–RbF взаимной системы Na, Rb||F, I

2.2.4. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Четырехкомпонентная система NaF–KF–RbF–BaF_2. Фазовый комплекс этой системы представлен одним стабильным тетраэдром, объемы кристаллизации которого изображены на рис. 2.89. По характеру элементов огранения трехкомпонентных систем, представленных на развертке системы, предполагается образование непрерывного ряда твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия. Для изучения фазовых равновесий системы в объеме кристаллизации фторида натрия выбрано сечение а [50 % $(NaF)_2$ + 50 % $(RbF)_2$] – b[50 % $(NaF)_2$ + 50 % BaF_2] – c [50 % $(NaF)_2$ + 50 % $(KF)_2$]. В этом треугольном сечении a–b–c выбран политермический разрез A [50 % $(NaF)_2$ + 25 %$(RbF)_2$ + 25 % BaF_2] – B [50 % $(NaF)_2$ + 25% $(KF)_2$ + 25 % BaF_2]. Расположение разреза A–B на сечении a-b-c представлено на рис. 2.89. Диаграмма состояния разреза A–B (см. рис. 2.90) позволяет сделать вывод об образовании непрерывного ряда твердых растворов и отсутствии точек нонвариантного равновесия в исследуемой системе. Набольшие объемы кристаллизации у фторидов бария и натрия.

Четырехкомпонентная система NaF–RbF–SrF–BaF_2. Фазовый комплекс системы NaF–RbF–SrF–BaF_2 предоставлен одним стабильным тетраэдром. Развертка элементов огранения системы изображена на рис. 2.91. Для исследования системы в объеме фторида рубидия выбрано политермическое сечение *a* [80 % $(RbF)_2$ + 20 % $(NaF)_2$] – *b* [80 % $(RbF)_2$ + 20% SrF_2] – *c* [80 % $(RbF)_2$ + 20 % BaF_2]. В этом сечении выбран политермический разрез A [80 % $(RbF)_2$ + 14 % SrF_2 + 6% BaF_2] – B [80 % $(RbF)_2$ + 14 % SrF_2 + 6 % $(NaF)_2$]. Расположение разреза A–B на сечении a-b-c показано на рис. 2.92. Из диаграммы состояния разреза A–B (рис. 2.93) определено соотношение фторидов натрия и бария в эвтектике. Исследованием разреза *b* [80 % $(RbF)_2$ + 20 % SrF_2] – *d* [80 % $(RbF)_2$ + 12 % $(NaF)_2$ + 8 % BaF_2] (рис. 2.94) определена проекция четвертой эвтектики E 590 на сечение a–b–c (см. рис. 2.92). Исследование разреза, выходящего из вершины тетраэдра RbF через точку E 590 (рис. 2.95), позволило определить характеристики эвтектической точки:

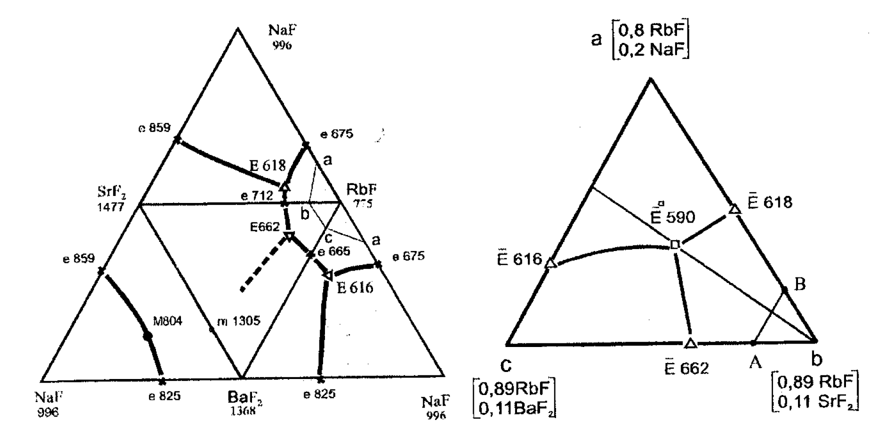
Е 590 при 19,8 % $(NaF)_2$; 48 % $(RbF)_2$; 20,8 % SrF_2; 11,4 % BaF_2. Эскиз объемов кристаллизации компонентов системы представлены на рис. 2.96. По элементам огранения системы можно предположить, что в области с большим содержанием фторидов стронция и бария твердые растворы на их основе не распадаются.



Р и с. 2.89. Эскиз объемов кристаллизации системы aF-KF-RbF-BaF2

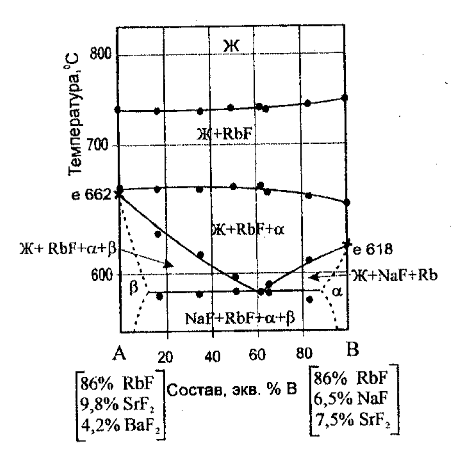
Р и с. 2.90. Разрез А–В в сечении *a–b–c* системы NaF-KF-RbF-BaF2

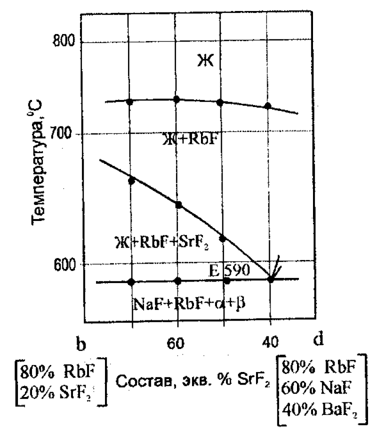
Четырехкомпонентная система NaBr–KBr–RbBr–CsBr. Двух- и трехкомпонентные системы, являющиеся граневыми элементами четырехкомпонентной системы, исследованы ранее. Данные по элементам огранения четырехкомпонентной системы нанесены на развертку тетраэдра составов (рис. 2.97). Для экспериментального изучения в системе NaBr–KBr–RbBr–CsBr выбран и исследован политермический разрез А–В (А – 50 % NaBr + 25 % KBr + 25 % CsBr; В – 50 % NaBr + 25 % KBr + 25 % RbBr, расположенный в политермическом сечении *a–b–c*: *a* – 50 % NaBr + 50 % KBr; *b* – 50 % NaBr + 50 % RbBr; *c* – 50 % NaBr + 50 % CsBr. Четырехкомпонентная система *NaBr-KBr–RbBr–CsBr* характеризуется образованием непрерывных рядов двойных и тройных твердых растворов $Na_xK_{1-x}Br$ и $K_xCs_yRb_{1-(x+y)}Br$. Образование двойных и тройных твердых растворов подтверждено РФА [60].



Р и с. 2.91. Фазовый комплекс системы $NaF-SrF_2-RbF-BaF_2$

Р и с. 2.92. Сечение *a–b–c* системы $NaF-SrF_2-RbF-BaF_2$

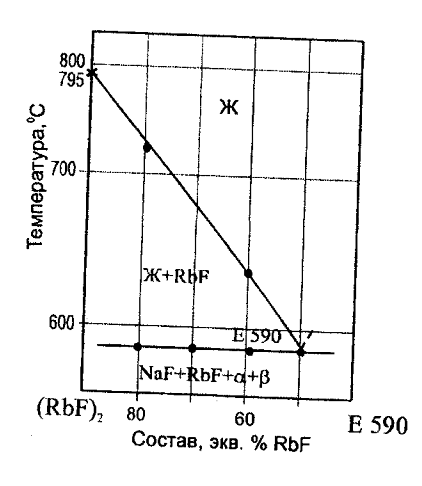




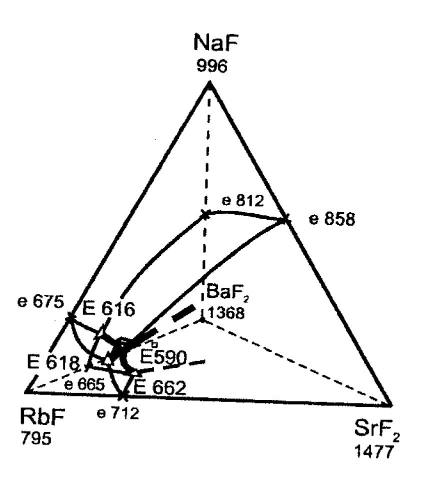
Р и с. 2.93. Разрез А–В в сечении *a–b–c* системы $NaF-SrF_2-RbF-BaF_2$

Р и с. 2.94. Разрез *b–d* в сечении *a–b–c* системы NaF-KF-RbF-BaF2

Четырехкомпонентная система NaBr–KBr–CsBr–BaBr₂. Система NaBr–KBr–CsBr–BaBr2 разбивается на два симплекса: NaBr–KBr–CsBr–D56–D36 и NaBr–BaBr2–D56–D36. Развертка граней концентрационного тетраэдра изображена на рис. 2.98. В соответствии с правилами ПТГМ для экспериментального изучения методом ДТА в



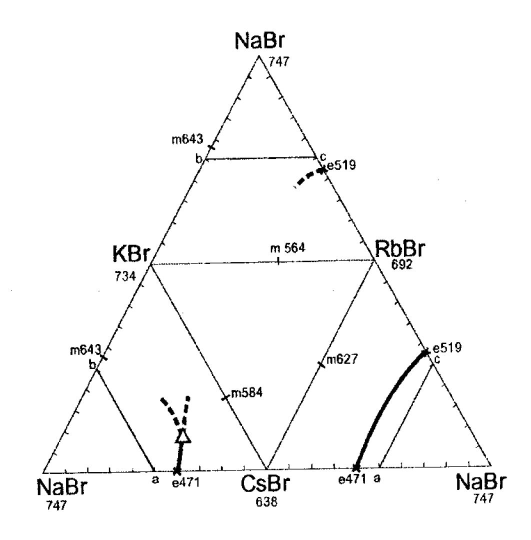
Р и с. 2.95. Разрез RbF–E590–E в сечении *a–b–c* системы NaF-KF-RbF-BaF_2



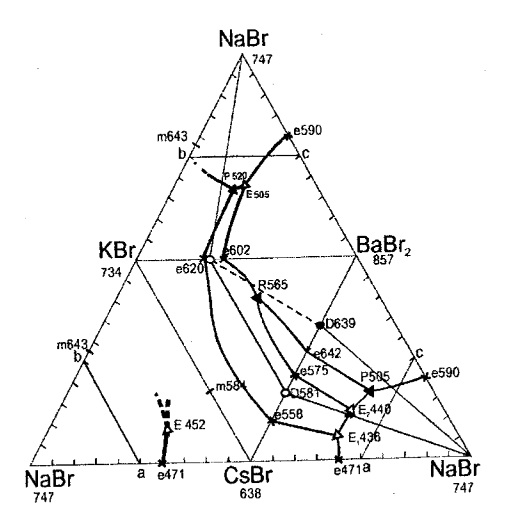
Р и с. 2.96. Эскиз объемов кристаллизации компонентов системы NaF-KF-RbF-BaF_2

тетраэдре составов в симплексе NaBr–KBr–CsBr–D_{56}–D_{36} выбран одномерный политермический разрез A–B (A – 50 % NaBr + 10 % $BaBr_2$ + 40 % KBr; B – 50 % NaBr + 10 % $BaBr_2$ + 25 % KBr) двухмерного политермического сечения *a-b-c*: *a* – 50 % NaBr + 50 % KBr; *b* – 50 % NaBr + 50 % $BaBr_2$; *c* – 50 % NaBr + 50 % CsBr. В системе образуются непрерывные ряды двойных твердых растворов: $Na_xK_{1-x}Br$, $Cs_xK_{1-x}Br$.

Развертка элементов огранения системы представлена на рис. 2.99. Экспериментально изучен стабильный тетраэдр LiF–NaF–KF–KBr. В соответствии с положениями ПТГМ, тетраэдре LiF–NaF–KF–KBr, развертка которого представлена на рис. 2.100, выбрано сечение *a* [20% $(NaF)_2$ + 80% $(LiF)_2$] – *b* [20% $(NaF)_2$ + 80% $(KF)_2$] – *c* [20% $(NaF)_2$ + 80% $(KF)_2$]. В этом сечении, треугольник составов которого представлен на рис. 2.101, экспериментально изучен политермический разрез А [20% $(NaF)_2$+ 70% $(KBr)_2$ + 10% $(LiF)_2$] – В [20% $(NaF)_2$+ 70% $(KF)_2$ + 10% $(LiF)_2$], представленный на рис. 2.102. Из фазовой диаграммы разреза А–В найдено соотношение KF и KBr в эвтектике $E^{\square}$ 448. Исследованием разреза c – $\bar{E}^{\square}$ 448 [20% $(NaF)_2$+ 38% $(KF)_2$ + 42% $(LiF)_2$] (рис. 2.103) найдена проекция эвтектики $\bar{E}^{\square}$ 448 на сечение *a–b–c* (точка $\bar{E}^{\square}$ 448 [20% $(NaF)_2$+ 37% $(KF)_2$ + 41,5% $(LiF)_2$ + 2,5% $(KBr)_2$], см. рис. 2.100).



Р и с. 2.97. Диаграмма состояния системы NaBr – KBr – RbBr – CsBr

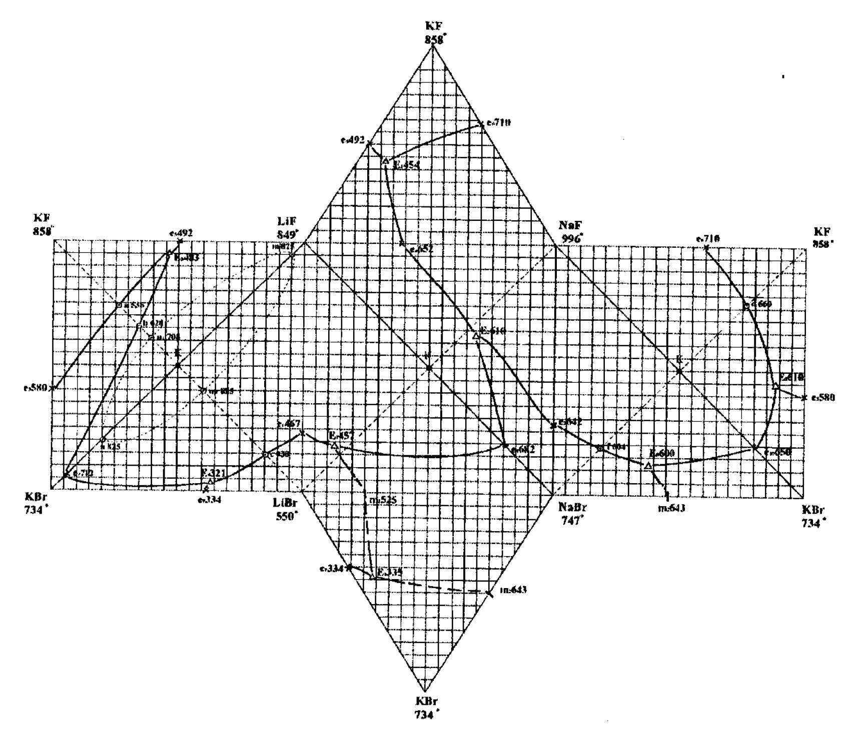


Р и с. 2.98. Элементы огранения системы NaBr–KBr–CsBr–$BaBr_2$ и расположения политермического сечения *a–c–b*

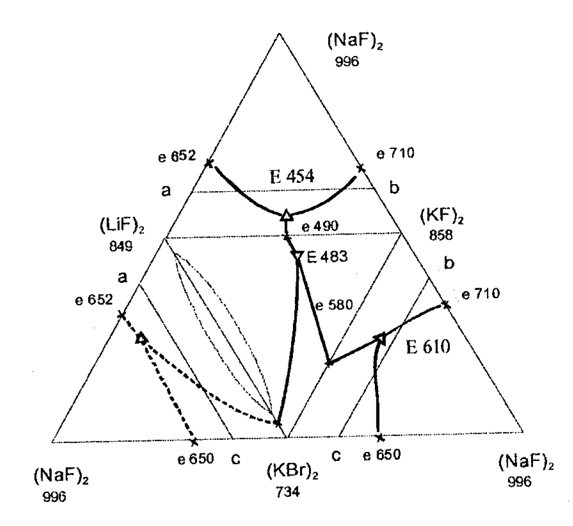
2.2.5. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Li, Na, K||F, Br

Исследование разреза $(NaF)_2$ – $\bar{E}^{\square}$ 448 (рис. 2.104) позволило определить характеристики эвтектики $E^{\square}$ 448: 45 % $(LiF)_2$ + 12 % $(NaF)_2$ + 40 % $(KF)_2$ + 3 % $(KBr)_2$.

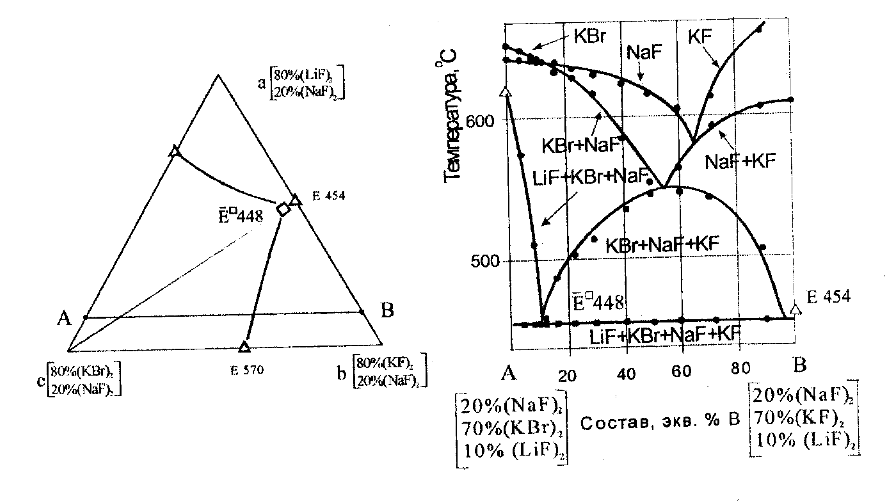
Объем кристаллизации стабильного тетраэдра LiF–NaF–KF–KBr представлен поверхностями кристаллизации фторида натрия, фторида калия, фторида лития и бромида калия.



Р и с. 2.99. Развертка элементов огранения взаимной системы Li, Na, K||F, Br

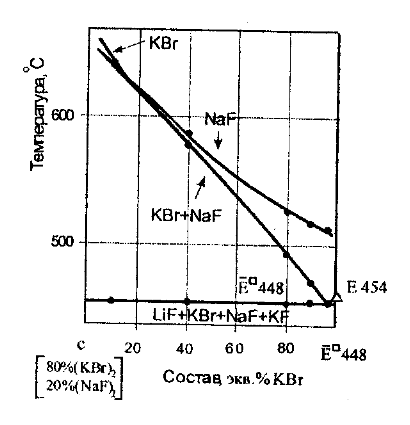


Р и с. 2.100. Развертка стабильного тетраэдра LiF–NaF–KF–KBr системы Li, Na, K||F, Br и расположение сечения *a–b–c*

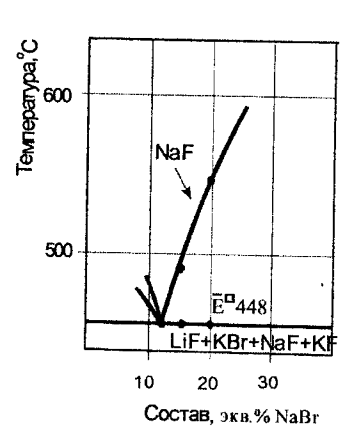


Р и с. 2.101. Сечение *a–b–c* стабильного тетраэдра LiF–NaF–KF–KBr

Р и с. 2.102. Политермический разрез A–B системы Li, Na, K||F, Br



Р и с. 2.103. Политермический разрез c – Ē□ 448 системы Li, Na, K||F, Br

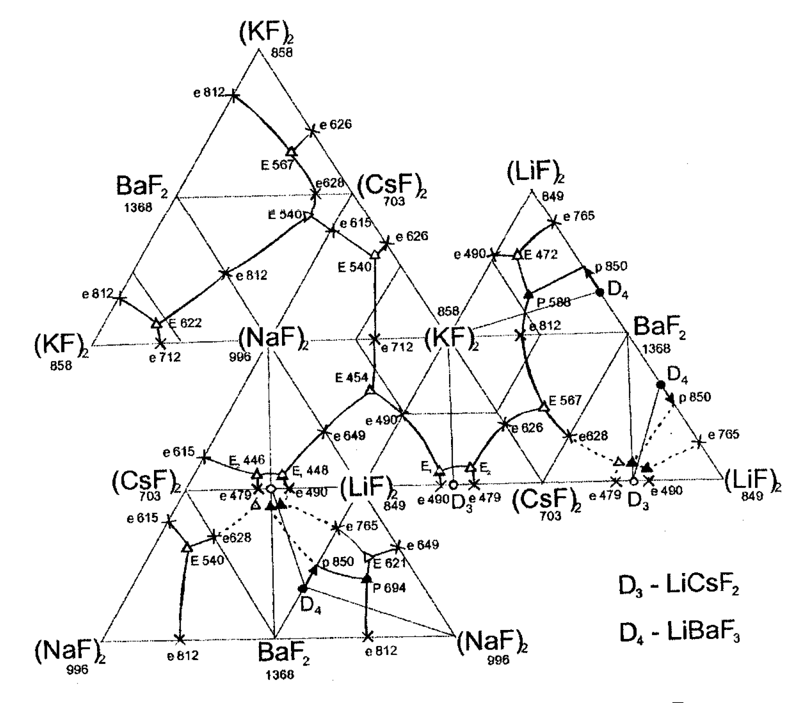


Р и с. 2.104. Политермический разрез $(NaF)_2$ – Ē□ 448 системы Li, Na, K||F, Br

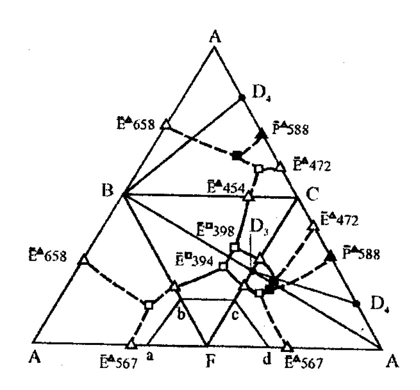
2.2.6. ПЯТИКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА LiF-NaF-KF-CsF-BaF_2

Развертка системы представлена на рис. 2.105. Система LiF-NaF-KF-CsF-BaF_2 разбивается на три симплекса: LiF–NaF–KF–$LiCsF_2$–$LiBaF_3$; NaF–KF–BaF_2–$LiCsF_2$–$LiBaF_3$; NaF–KF–CsF–BaF_2–$LiCsF_2$. Исходя из элементов огранения пятикомпонентной системы, для исследований выбран низкоплавкий симплекс NaF–KF–CsF–BaF_2–$LiCsF_2$. В гиперобъеме пятикомпонентной системы Li, Na, K, Cs, Ba||F выбрано сечение A–B–C–F. Развертка элементов огранения этого сечения (тетраэдра) представлена на рис. 2.106. В объеме тетраэдра ABCF выбрано политермическое сечение *a* – [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 20% BaF_2] – *b* [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 20% $(NaF)_2$] – *c* [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 20% $(LiF)_2$], лежащее в гиперобъеме кристаллизации фторида калия низкоплавкого пентатопа NaF–KF–CsF–BaF_2–$LiCsF_2$ (рис. 2.107). В этом сечении экспериментально изучен политермический разрез K [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 12% $(NaF)_2$ + 8% BaF_2] – L [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 12% $(LiF)_2$ + 8% BaF_2], расположение которого представлено на рис.

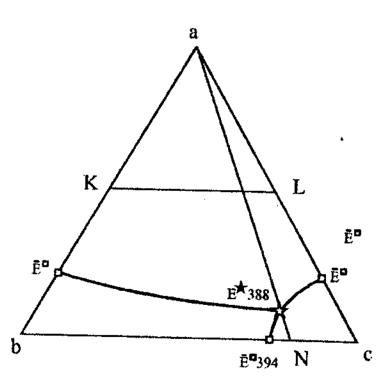
2.107. Из диаграммы состояния разреза KL (рис. 2.108) найдено соотношение фторидов лития и натрия в эвтектике (точка E*388). Исследованием разреза *a* – N [50% $(KF)_2$ + 30% $(CsF)_2$ + 2,8% $(NaF)_2$ + 17,2% $(LiF)_2$] найдена проекция пятикомпонентной эвтектики E*388 на сечение *a-b–c* (точка E*388, рис. 2.109). Изучением разреза D [50% $(KF)_2$ + 50% $(CsF)_2$] – E* [71,4% $(KF)_2$ + 21,4% $(LiF)_2$ + 3,6% $(NaF)_2$ + 3,6% BaF_2] определена проекция эвтектической точки (рис. 2.109). Разрез $(KF)_2$ – E*388 [43,0% $(CsF)_2$ + 42,8% $(LiF)_2$ + 7,1% $(NaF)_2$ + 7,1% BaF_2] (рис. 2.111) позволил определить характеристики пятикомпонентной эвтектики: E*388°C при следующем соотношении компонентов – 33,0% $(LiF)_2$, 5,4% $(NaF)_2$, 22,0% $(KF)_2$, 33,2% $(CsF)_2$, 5,4% BaF_2. Удельная энтальпия плавления равна 126 Дж/г.



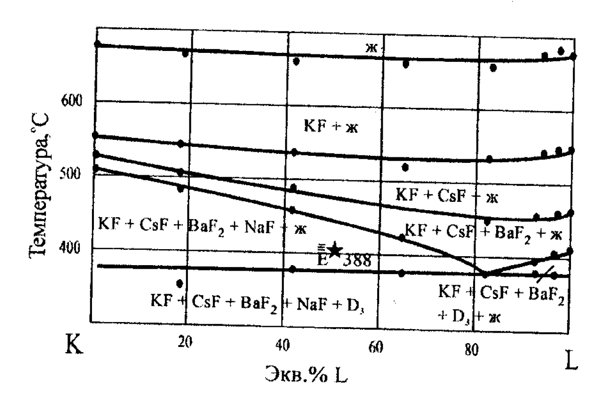
Р и с. 2.105. Развертка системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF_2



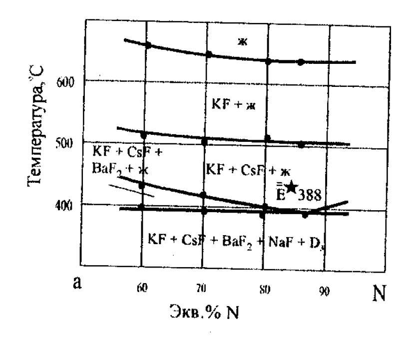
Р и с. 2.106. Развертка элементов огранения сечения (тетраэдра) ABCF системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF_2



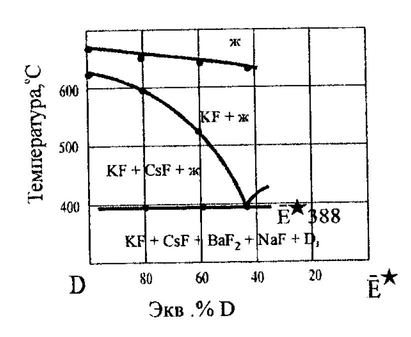
Р и с. 2.107. Политермическое сечение *a–b–c* пятикомпонентной системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF_2



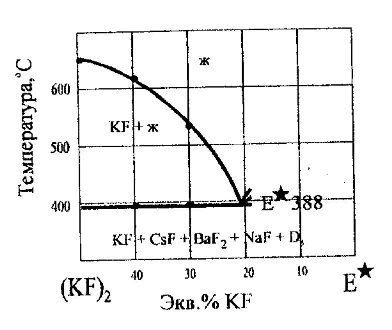
Р и с. 2.108. Политермический разрез KL



Р и с. 2.109. Политермический разрез *a*–N



Р и с. 2.110. Политермический разрез D–E☆



Р и с. 2.111. Политермический разрез $(KF)_2$–E☆388

Несколько из разработанных низкоплавких составов испытаны в качестве электролитов для химических источников тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено прогнозирование морфологии ликвидусов двухкомпонентных, трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем из галогенидов щелочных металлов, основанное на статистическом анализе экспериментального материала. В качестве параметра оценки типа диаграмм плавкости использован относительный ионный радиус катионов и анионов многокомпонентной системы. Определены границы перехода от систем с непрерывными рядами твердых растворов к системам эвтектического типа в зависимости от величины относительного ионного радиуса. Значительная часть работы посвящена анализу морфологии ликвидусов систем в рядах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, на основании которого сделан прогноз ликвидусов трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем с участием галогенидов франция, радия. Отмечено, что прогнозирование эффективно при построении рядов, отличающихся на один катион (анион) и при наличии подобия систем огранения, составляющих ряд. Построены модели ликвидусов систем с использованием аналогии, прослежи-

вающейся в рядах. Результаты прогноза по морфологии ликвидусов хорошо согласуются с данными, полученными с использованием значений ионных радиусов. Получена информация о фазовых равновесиях в 49 системах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Характеристики точек нонвариантного равновесия в исследованных системах

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °С	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль K
		1	2	3			
Двухкомпонентные системы							
LiBr-NaBr	н.р.т.р. с min	20	80	–	525	18,75	23,50
LiBr-CsBr	эвтектика	60	40		283	8,05	13,90
	перитектика	55	45	–	303		
LiBr-$BaBr_2$	эвтектика	75	25	–	465	12,33	16,70
RbF– SrF_2	эвтектика	63	27	–	712		
NaBr-RbBr	эвтектика	44	56	–	519	25,38	32,05
NaBr-CsBr	эвтектика	60	40	–	471	27,57	37,06
NaBr-$BaBr_2$	эвтектика	60	40	–	590	37,35	43,28
KBr-CsBr	н.р.т.р. с min	35	65	–	584	22,70	26,49
KBr-BaBr2	эвтектика	56	44	–	602	17,47	19,97
	дистектика	66,6	33,3	–	623		
	эвтектика	68	32	–	620	18,74	20,99
CsBr-$BaBr_2$	эвтектика	59	41	–	560	25,57	30,70
	дистектика	66,6	33,3	–	581		
	эвтектика	80	20	–	557	26,68	32,15
	перитектика	47	53	–	639		
RbF-RbI	эвтектика	35	65	-	493		
Трехкомпонентные системы							
LiF-RbF-CaF_2	эвтектика	58,0	9,3	32,7	720		
	эвтектика	47,5	48,0	4,5	464		
LiF-RbF-SrF_2	эвтектика	49	47	4	456		
LiF-RbF-BaF_2	эвтектика	49	48	3	460		
	перитектика	-	-	-	550		
LiF-CsF-SrF_2	эвтектика	37	58	5	468		
	перитектика	41	54	5	490		

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °С	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль K
		1	2	3			
	перитектика	49	43	8	530		
NaF-RbF-CaF_2	эвтектика	46	6,7	47,3	790		
	эвтектика	29	60	11	646		
NaF-RbF-SrF_2	эвтектика	21	54	25	618		
NaF-RbF-BaF_2	эвтектика	20	51	29	616		
KF-RbF-CaF_2	нртр						
KF-RbF-SrF_2	М	32,5	32,5	35	682		
KF-RbF-BaF_2	М	16	46	38	672		
KF-CsF-SrF_2	эвтектика	35	49	16	597		
	перитектика	49	19	32	670		
KF-CsF-BaF_2	эвтектика	28	44	28	567		
RbF-CsF-SrF_2	выклинивание	30	53	17	653		
RbF-CsF-BaF_2	М	13	58	29	616		
RbF-CaF_2-SrF_2	эвтектика	73	4	23	710		
	дистектика						
	эвтектика	-	-	-	>800		
RbF-CaF_2-BaF_2	эвтектика	62	8	30	658		
	дистектика						
	эвтектика	-	-	-	>800		
RbF –SrF_2-BaF_2	эвтектика	57	17	26	662		
LiBr-RbBr-CsBr	н.р.т.р.	–	–	–			
LiBr-NaBr-$BaBr_2$	М	62	15	23	453		
LiBr-RbBr-$BaBr_2$	эвтектика	60	39	1	245	10,40	20,08
	перитектика	60	30	10	335		
	перитектика	47,5	50	2,5	260		
	перитектика	38,3	55	6,7	370		
	эвтектика	59	39	2	270	11,08	20,41
LiBr-CsBr-BaBr2	перитектика	60	31	9	318		
	перитектика	33	60	7	400		
	перитектика	51	47,5	1,5	295		
NaBr-KBr-RbBr	н.р.т.р.	-	-	-			
NaBr-KBr-$BaBr_2$	эвтектика	36	30.7	33.3	505	23,43	30,11
	перитектика	–	–	–	520		
NaBr-RbBr-$BaBr_2$	эвтектика	50	43	7	481	21,37	28,34
	перитектика	47	35	18	488		
	эвтектика	34	52	14	485	26,99	35,60

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %					Температура плавления, °C	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль К
		1	2	3					
$NaBr-CsBr-BaBr_2$	эвтектика	35,5	52,5	12			436	16,25	22,92
	перитектика	39	27	34			505		
	эвтектика	33,5	42,1	24,4			440	13,81	19,58
$KBr-CsBr-BaBr_2$	выклинивание	20	36	44			565		
$RbBr-CsBr-BaBr_2$	н.р.т.р.	–	–	–					
Трехкомпонентные взаимные системы									
Na, Rb‖F, I	эвтектика	4	46	-	50		465		
	эвтектика	5	-	35	60		485		
Na, Rb‖Br, I	эвтетика	46	2	-	52		458		
K, Rb‖F, Br	н.р.т.р.	-	-	-	-				
K, Rb‖F, I	н.р.т.р.	-	-	-	-				
Четырехкомпонентные системы									
$NaF-KF-RbF-BaF_2$	н.р.т.р.								
$NaF-RbF-SrF_2-BaF_2$	эвтектика	19,8	48,0	20,8	11,4		590		
NaBr-KBr-RbBr-CsBr	н.р.т.р.	–	–	-	–				
$NaBr-KBr-CsBr-BaBr_2$	н.р.т.р.	–	–	-	–				
Четырехкомпонентная взаимная система Li, Na, K‖F, Br									
LiF-NaF-KF-KBr	эвтектика	51	12	46	3		448		
Пятикомпонентная система Li, Na, K, Cs, Ba‖F									
$NaF-KF-CsF-LiCsF_2-LiBaF_3$	эвтектика	33	5,4	22	33,2	5,4	388		

Примечание: н.р.т.р. – непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов; н.р.т.р. с min – непрерывный ряд твердых растворов с минимумом.

Данные, полученные в работе, представляют как самостоятельный интерес, так и могут быть использованы для исследования многокомпонентных систем, в которых галогениды щелочных металлов являются растворителями технологически важных компонентов, таких как ванадаты, молибдаты и вольфраматы металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Advances in the development of molten-salt breeder reactors / M.W. Rosenthal, E.S. Bettis, R.B. Briggs, W.R. Grimes // Peaceful uses of atomic energy. Vienna: Internat. Atomic Energy Agence, 1972. Vol. 5. P. 225-237.
2. *Гуревич С.М.* Флюсы для электросварки титана // Автомат. сварка, 1958. № 10. С. 3–13.
3. *Сторчай Е.Н.* Механизм процесса флюсования при пайке алюминиевых сплавов погружением в расплавы хлоридно-фторидных солей // Свароч. пр-во. 1975. № 4. С. 55–56.
4. *Лашко С.В., Павлов В.И., Парамонова В.П.* Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах // Свароч. пр-во. 1973. № 5. С. 38–39.
5. *Спицын В.И.* Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. 192 с.
6. *Коровин Н.В.* Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
7. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
8. *Баталов Н.Н.* Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Международная конференция по физической химии и электрохимии расплавленных твёрдых электролитов: Тез. докл. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 3–4
9. *Намиас М.* Ядерная энергия. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 206 с.
10. *Grimes W.R.* Molten fluorides as nuclear fuel in reactors // Nucl. Appl. and Technol., 1970. N 2. P. 8—20.
11. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: «Наука», 1965. 403 с.
12. *Hume-Rothery W., Mobott G., Channel-Evans K.* // Phyf. Trans. Roy. Soc., 1934 (A), Vol. 233, P. 1.
13. *Громаков С.Д.* О некоторых закономерностях равновесных систем. Казань: Казан. Ун–т, 1961. 602 с.
14. *Урусов В.С.* Приближенная зависимость между энергетическими характеристиками валентных состояний атомов и их эффективными зарядами в двухатомной молекуле с одинарной связью // Журн. структурн. химии. 1966. Т. 7, № 2. С.245-251.
15. *Урусов В.С.* Направленная природа обменных реакций и «сродство» элементов друг к другу // Геохимия, 1965. Т. 6. С. 668–673.
16. *Плющев В.Е., Самусева Р.Г.* Твердые растворы галогенидов щелочных металлов // Журн. неорган. Химии, 1966. Т. 11, № 5. С.1189–1198.

17. *Кравчук И.Ф., Урусов В.С., Чернышева И.В.* Возможности кристаллохимического подхода к предсказанию и расчету диаграмм состояния бинарных систем // Журн. неорган. Химии, 1981. Вып. 11. т. 26. С. 3059–3066.

18. *Громаков С.Д.* О некоторых закономерностях в образовании типа диаграмм состояния бинарных систем. Журн. физ. химии. 1981. Вып. 6. т. XXIV. С. 641–650.

19. *Бочвар А. А.* Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956. 494 с.

20. *Корнилов И. И.* // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 1, С. 152—160.

21. *Рейнор Г.* Теория фаз в сплавах. М.: Металлургиздат, 1961, С. 259–310.

22. *Юм-Розери В.* Успехи физических наук, 1966. Т. 88, № 1. С. 125–148.

23. *Воздвиженский В.М.* Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 224 с.

24. *Юм-Розери В.* Электроны и металлы. М.: Металлургиздат, 1949. 364 с.

25. *Юм-Розери В., Рейнор Г.* Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959. 392 с.

26. *Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С.* Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1964. 352 с.

27. *Корнилов И.И.* Металлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964. 182 с.

28. *Даркен Л.С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1960. 582 с.

29. *Mott B.M.* // Phil. Mag., 1957, Ser. 8, № 2, P. 259.

30. *Воздвиженский В. М.* Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 103—109.

31. *Кондратюк И.М., Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К.* Прогнозирование характера взаимодействия в двух– и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов // Вестник СамГТУ. Нефтегазовое дело, 2004. Вып. 28. С. 99–104.

32. *Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1978. 84 с.

33. *Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Исследование двухкомпонентных систем Na, Rb||Br; K, Cs||Br; Na, Cs||Br // Матер. XIII Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Самарск. гос. арх.-стр. акад., 2003. С. 52-53.

34. *Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Система из бромидов бария, рубидия и натрия // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 2003. С. 17.

35. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Данилушкина Е.Г.* Изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах из бромидов и фторидов щелочных и щелочно–земельных элементов // Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. Екатеринбург, 2004. С. 105.

36. *Коршунов В.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Фазовые равновесия в галогенидных ситемах. М.: Металлургия, 1979. 182 с.

37. *Данилушкина Е.Г.* Фазовые равновесия в системах из бромидов щелочных металлов и бария: Автореф. дис. …кан. хим. наук. Самара, 2005. 16 с.

38. *Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К.* Прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двух– и трехкомпонентных системах с общим катионом – щелочным металлом // Изв. Самар. науч. центра РАН. Химия и химическая технология, 2004. С. 12–17.

39. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещатина. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845с.; Т.2. 585 с.

40. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.*. Прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двухкомпонентных системах с общим катионом – щелочным металлом // Молодежь и химия: Мат. междунар. научн. конф. Красноярск, 2004. С. 308–310.

41. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.*. Прогнозирование физико-химического взаимодействия в системах из галогенидов щелочных металлов // Мат. VI Междунар. конф. 5–9 сентября «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2005. С. 111–114.

42. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.*. Анализ рядов трехкомпонентных галогенидных систем с общим катионом – щелочным металлом // Изв. Самар. науч. центра РАН. Проблемы нефти и газа, 2004. Т. 1. С. 158–162.

43. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 328 с.

44. *Бергман А.Г., Домбровская Н.С.*. Об обменном разложении в отсутствии растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва, 1929. Т. LXI, Вып. 8. С 1451–1478.

45. *Диогенов Г.Г.*. О характере взаимодействия солей в тройных взаимных системах // Журн. неорг. химии, 1994. Т. 39. Вып. 6. С. 1023–1031.

46. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.*. Прогнозирование физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных систе-

мах из галогенидов щелочных металлов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 2005. Т.48. Вып. 10. С. 94–96.

47. *Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Кондратюк И.М.* Квазибинарная система LiF–KBr с моновариантным монотектическим равновесием // Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 148–150.
48. *Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М.* Стабильный треугольник LiF–KBr–NaBr четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na, K||F, Br // 6 Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2005. С. 130–132.
49. *Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Кондратюк И.М.* Трехкомпонентная взаимная система Li,K//F,Br с расслоением в жидкой фазе // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 2005 Т.48. Вып. 10. С. 99–101.
50. *Бухалова Г.А., Шегурова Г.А., Хлиян Т.М., Ягубьян Е.С.* Системы Na, Cs||F, Br и Na, Cs||F, I. // Журн. неорган. химии, 1973. Вып. 4, т. XVIII, С. 1106–1108.
51. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
52. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: «Металлургия», 1977. 304 с.
53. *Решетников Н.А.* О комплексообразовании при кристаллизации солевых расплавов // Журн. неорг. химии, 1964. Т. 9. Вып. 9. С. 2209–2218.
54. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
55. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып.IX. М.: ВИНИТИ, 1981. 576 с.
56. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып.X, ч 1. М.: ВИНИТИ, 1981. 300 с.
57. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып.X, ч 2. М.: ВИНИТИ, 1981. 300 с.
58. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
59. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г.* Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. С. 99.
60. *Данилушкина Е.Г.* Фазовые равновесия в системах из бромидов щелочных металлов и бария: Дис. …кан. хим. наук. Самара, 2005. 120 с.
61. *Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М.* Исследование двухкомпонентной системы KBr–$BaBr_2$ // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 2003. С. 18.

62. *Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Трунин А.С.* Системы RbF–CsF–MF_2 (M=Sr, Ba). Журн. неорган. Химии, 1988. Т.33, № 2. С. 533–534.
63. *Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Трунин А.С.* Исследование ряда систем M, Rb, Ca||F (M=Li, Na, K) // IX конф. Мол. уч. ун-та Дружбы Народов им. П. Лумумбы. М., 1987. С. 133–136. Деп. в ВИНИТИ 6849-В86.
64. *Кондратюк И.М.* Фазовые равновесия в системах Li, Na, K, Rb, Cs, M || F (M = Ca, Sr, Ba) : Дис. …кан. хим. наук. Самара, 2000. 128 с.
65. *Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М.* Исследование трехкомпонентной системы NaBr–RbBr–$BaBr_2$ // Изв. Самар. науч. центра РАН. Химия и хим. технология. Самара, 2003. С. 9–11.
66. *Сечной А.И., Гаркушин И.К.* Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: Учебн. Пособие. Самара: СамГТУ, 1999. 116 с.
67. *Космынин А.С.* Проекционно – термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Куйбышев, 1977. 45 с.
68. *Посыпайко В.И., Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е.,* Проекционно – термографический метод исследования тройных и тройных взаимных систем // Докл. АН СССР, 1976. Т. 228, № 4. С. 811–813.
69. *Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е.* Проекционно – термографический метод изучения устойчивости твердых растворов в тройных системах // V Всесоюзн. совещ. по физ. – хим. анализу: Тез. докл. М.: Наука, 1976. С. 12–13.
70. Химические приложения топологии и теории графов. Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Жданова, М.: Мир. 1987. 560 с.
71. *Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентной системы LiBr–NaBr–$BaBr_2$. // Мат. XIII Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Самар. гос. арх.-стр. акад., 2003. С. 51–52.
72. *Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Трехкомпонентная система NaBr–CsBr–$BaBr_2$ // Журн. неорган. химии, 2004. Т. 49, № 7. С. 1188–1191.
73. *Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Исследование трехкомпонентных взаимных систем Na, Rb||F, I, Na, Rb||Br, I и K, Rb||F, Br // Сб. тр. II Междунар. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Т. 4. СПб., 2006. С. 94–95.

74. А.с. № 1014423 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дибиров М.А., Самитин В.В. H01M 6/36 от 21.12.82.
75. А.с. № 1050498 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Воронин К.Ю., Дибиров М.А. H01M 6/36 от 22.06.83.
76. А.с. № 1067998 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Трунин А.С., Кондратюк И.М., Воронин К.Ю., Дибиров М.А. H01M 6/36 от 15.09.83.
77. А.с. № 1075881 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дибиров М.А., Воронин К.Ю. H01M 6/36 от 22.10.83.
78. А.с. № 1125964 (СССР). Трехкомпонентная фторидная солевая смесь / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Моисеев А.В., Дибиров М.А. С 09К 5/06 от 23.07.84.
79. А.с. № 1125965 (СССР). Трехкомпонентная фторидная солевая смесь / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Моисеев А.В., Дибиров М.А. С 09К 5/06 от 23.07.84.
80. А.с. № 1187674 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Трунин А.С., Кондратюк И.М. H01M 6/36 от 22.06.85.
81. А.с. № 1225445 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Трунин А.С. H01M 6/36 от 15.12.85.
82. А.с. № 1782144 (СССР). Электролит для химического источника тока / Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Трунин А.С. H01M 6/36 от 15.08.92.
83. Патент № 2272822 от 27.03.06. Теплоаккумулирующий состав / Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Кондратюк И.М., Прохоров А.В., Максимов А.Е.
84. Патент № 2272823 от 27.03.06. Теплоаккумулирующий состав / Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Кондратюк И.М., Архипов Г.Г., Баталов Н.Н.
85. R. Kolb, M. Schlapp, S. Hesse et al. The quasi-binary phase diagram BaF_2-$BaBr_2$ and its relation to the x-ray storage phosphor BaFBr: Eu^{2+}. J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002), P. 1914-1918.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Рекомендовано к изданию Ученым советом Самарского государственного технического университета, Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН

Научное издание

ГАРКУШИН Иван Кириллович
КОНДРАТЮК Игорь Мирославович
ДВОРЯНОВА Екатерина Михайловна
ДАНИЛУШКИНА Елена Григорьевна

АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редактор С. И. Костерина, Л. А. Урядова
Технический редактор В.Ф. Елисеева
Оригинал-макет Е.Э. Парсаданян

Подп. в печать 12.12.06.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная.
Усл. п.л. 8,60. Усл. кр.-отт. 8,60. Уч.-изд.л. 8,45.
Тираж 1300 экз. Рег. № 147. Заказ № 358.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус 8